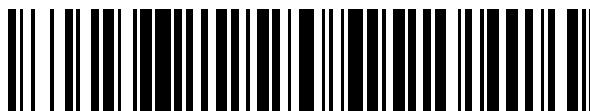


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 870**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 22/83</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/73</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/68</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/34</b>	(2006.01)
<b>C23G 1/10</b>	(2006.01)
<b>C23G 1/24</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/26</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/40</b>	(2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2014 PCT/EP2014/064987**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15004284**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014 E 14744292 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3019639**

54 Título: **Procedimiento para mejorar la adherencia**

30 Prioridad:

**12.07.2013 EP 13176397**

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

**21.10.2019**

73 Titular/es:

**VOESTALPINE STAHL GMBH (100.0%)  
voestalpine-Str. 3  
4020 Linz, AT**

72 Inventor/es:

**RIENER, CHRISTIAN KARL;  
FRITZ, DANIEL, ROMAN;  
HAGLER, JOSEF;  
HASLINGER, HARALD;  
HOLZER, EDMUND y  
LUCKENEDER, GERALD**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 727 870 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 adherencia

Campo técnico

5 La invención se refiere a un procedimiento para mejorar la adherencia sobre una chapa de acero con un recubrimiento protector, en el cual, en un procedimiento continuo, se aplica un recubrimiento protector a base de Zn-Al-Mg sobre la chapa de acero y, en una etapa adicional, se somete a un tratamiento superficial en el que se modifica la capa de óxido natural que presenta  $Al_2O_3$  y MgO, sin decapar en tal caso la misma, mediante la aplicación de una composición acuosa.

Estado de la técnica

10 Se conocen suficientemente procedimientos para pasivar chapas de acero con recubrimiento protector. A manera de ejemplo, para esto pueden mencionarse el cromado o el fosfatado (publicación EP2092090B1). Sin embargo, todos estos procedimientos tienen en común retirar o decapar la capa de óxido natural o nativa y reemplazarla por otra capa de pasivación. Tales capas de pasivación también pueden contribuir al mejoramiento de la adherencia con un recubrimiento orgánico, por ejemplo, pinturas. En caso de un tratamiento subsiguiente de la chapa de acero con recubrimiento protector, de manera desventajosa es posible que no se impida un desgaste parcial de la capa de pasivación. Además de una demanda de limpieza incrementada en las siguientes zonas del procedimiento, esto también puede conducir a parámetros de procedimiento modificados, lo cual puede perjudicar la reproducibilidad del tratamiento subsiguiente.

20 Como alternativa a esto, la publicación WO2006045570A1 propone incrementar esta capacidad de adherencia sobre el fleje de acero con recubrimiento protector mediante una modificación de la capa de óxido natural, sin decapar en este caso esta capa de óxido natural. De esta manera, en el procedimiento continuo del recubrimiento protector del fleje de acero se lleva a cabo un enfriamiento de la chapa de acero con una composición acuosa o un medio de enfriamiento, lo cual debe mejorar la capa de óxido natural del recubrimiento protector que presenta, por ejemplo, Zn, Mg y Al. A la composición acuosa pueden agregarse sales solubles para proteger la capa de óxido natural o fosfatos para estabilizar la superficie de la chapa. Sin embargo, un procedimiento así no puede conducir a un incremento notable de la capacidad de adherencia.

30 La publicación WO 2013/027837 A divulga chapas de acero con un recubrimiento protector generado mediante inmersión en caliente a base de Zn-Al-Mg. Las chapas de acero con recubrimiento protector son laminadas mediante skin-pass. Mediante el contacto con aire, después del tratamiento de inmersión en caliente se produce la formación de una capa de óxido sobre el recubrimiento protector. En la publicación WO 2013/027837 A se aborda el problema de la formación de MgO en el recubrimiento protector, lo cual puede conducir a modificaciones indeseadas de la textura superficial. El sustrato de acero con recubrimiento protector se somete a un procedimiento de purificación, en cuyo caso la solución de purificación puede ser acuosa y contener opcionalmente ácidos, lejías o diferentes medios corrosivos. Mediante esta purificación se retira una película que contiene MgO y partículas de suciedad, siempre que estén presentes sobre la superficie del recubrimiento protector. De esta manera se mejoran las propiedades de adherencia de la capa protectora.

35 Descripción de la invención

40 Por lo tanto, la invención se ha enfrentado a la tarea, a partir del estado de la técnica expuesto al principio, de crear un procedimiento con el cual pueda modificarse la superficie del recubrimiento protector con un esfuerzo tan bajo como sea posible de manera que se incremente ostensiblemente la capacidad de adherencia sobre la chapa de acero con recubrimiento protector.

La invención resuelve la tarea planteada laminando mediante skin-pass la chapa de acero con recubrimiento protector y, a continuación, haciendo reaccionar la capa de óxido natural con una composición acuosa que contiene cloruro con la reducción de su fracción de MgO para modificar con esto la capa de óxido natural.

45 Si la chapa de acero con recubrimiento protector es laminada mediante skin-pass y la capa de óxido natural reacciona a continuación con una composición acuosa que contiene fluoruro, de manera sorprendente ha podido establecerse que de esta manera puede reducirse la fracción de MgO de la capa de óxido natural del recubrimiento. Esta modificación de la capa de óxido puede tener como consecuencia un incremento considerable de la adherencia, principalmente en cuanto a la aptitud de pegamento y/o a la capacidad de re-barnizarse que tiene una chapa de acero con recubrimiento protector. Por ejemplo, de esta manera también puede mejorarse el enlace de un adhesivo para excluir un fallo en la adhesión en los puntos de pegado. Sin embargo, la invención puede apartarse del estado de la técnica en que esta adherencia mejorada puede lograrse sin decapar la capa de óxido natural. La capa de óxido puede activarse precisamente por medio del revestimiento según la invención para un empobrecimiento de MgO que reacciona al fluoruro. El Al que posee una comparativamente alta afinidad al oxígeno puede incrementarse, por lo tanto, primariamente en su concentración en la capa de óxido u ocupar los sitios de la capa de óxido que se liberan debido a la reducción de MgO. Esto último puede contribuir particularmente a que disminuya una difusión de magnesio hacia la capa de óxido o una irrupción de magnesio. La capa de óxido que se forma naturalmente sobre un

recubrimiento protector de Zn-Al-Mg puede desplazarse de una forma fácilmente manejable mediante tecnología procedimental en dirección de fracciones elevadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y/o ZnO y fracciones reducidas de MgO. Por lo tanto, según la invención se logra un procedimiento particularmente bien reproducible.

5 En general se menciona que por la unidad de medición ppm deben entenderse ppm en peso. Además, en general se menciona que mejorando la adherencia, como consecuencia posterior también pueden resultar, por ejemplo, ventajas con respecto a la fuerza adhesiva. En general se indica que la invención puede ser adecuada principalmente para mejorar la adhesividad de un recubrimiento orgánico sobre la chapa de acero con recubrimiento protector.

10 Pueden crearse condiciones procedimentales sencillamente controlables si el cloruro elimina MgO de la capa de óxido y lo traslada a la composición acuosa. Además, puede retenerse el crecimiento de una capa de pasivación, principalmente de  $\text{MgF}_2$ , por lo cual puede obtenerse el carácter natural de la capa de óxido. Ajustando de manera correspondiente para esto la cantidad de fluoruro en la composición acuosa a la eliminación de Mg de la capa de óxido, puede proponerse un instructivo sencillamente manejable del procedimiento para la modificación reproducible de la capa de óxido. Para el ataque direccionado al MgO de la capa de óxido, la composición acuosa tiene 5 a 3500 ppm de F (fluoruro), opcionalmente 0 a 35000 ppm de Na (sodio), 0 a 4000 ppm de Al (aluminio), 0 a 4000 ppm de Mn (manganeso), 0 a 20 ppm de P (fósforo), 0 a 10 ppm de Fe (hierro), 0 a 10 ppm de Ni (níquel) y/o 0 a 10 ppm de Si (silicio) y como residuo  $\text{H}_2\text{O}$  (agua), así como impurezas inevitables asociadas con la preparación. Además, Al, Mn, Fe, Ni, P y/o Si pueden ser útiles para iniciar la reducción de MgO o la estabilización de la capa de óxido modificada. Como impurezas inevitables asociadas con la preparación pueden considerarse concentraciones en total de menos de 50 ppm.

20 Puede resultar ventajosa una concentración de F de 5 a 3500 ppm o preferiblemente de 5 a 1500 ppm en la composición acuosa para el ataque direccionado a MgO de la capa de óxido o para la eliminación de Mg. Sin embargo, para esto puede ser suficiente ya una concentración de F de 5 a 1500 ppm o de 10 a 500 ppm o de 20 a 150 ppm o de 30 a 1500 ppm o de 30 a 300 ppm. La capa de óxido que se forma naturalmente sobre un recubrimiento protector de Zn-Al-Mg puede seguir desplazándose, de manera sencillamente manejable mediante tecnología de procedimientos en dirección de fracciones elevadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y fracciones reducidas de MgO, si la composición acuosa presenta Al. En tal caso, ya puede ser suficiente una concentración de Al de más de 2 ppm, principalmente de más de 5 ppm. Como alternativa o adicionalmente, es concebible Mn de más de 3 ppm, principalmente de más de 5 ppm para reducir la fracción de MgO de la capa de óxido.

25 Si en la composición acuosa se presenta una concentración de Al y/o Mn de 5 a 4000 ppm o de 5 a 700 ppm o de 10 a 150 ppm, esto puede ser ya suficiente para hacer posibles los efectos antes mencionados.

30 Para una reducción suficiente de MgO el recubrimiento protector puede tratarse superficialmente con la composición acuosa durante 0,5 a 20 s (segundos), en particular 1,5 a 15 s (segundos). Además, un tratamiento tan breve puede ser muy apropiado para un procedimiento continuo. En general se menciona que, según el importe del valor en ppm de fluoruro en la composición acuosa, la duración del tratamiento puede ser menor. De este modo, por ejemplo, a 35 1500 ppm de fluoruro con una duración de tratamiento de 1,5 s puede encontrarse el revestimiento, mientras que a 20 ppm de fluoruro debería buscarse una duración de tratamiento de 20 segundos para reducir en la capa de óxido natural su contenido de MgO, sin decapar la misma.

40 Con el ajuste del valor de pH de la composición acuosa de 4 a 8, la velocidad de reacción de la composición acuosa con el recubrimiento protector de Zn-Al-Mg puede adaptarse de forma relativamente sencilla a una velocidad de marcha de fleje del procedimiento continuo. Además, con un ajuste ácido del valor de pH puede establecerse una reducción elevada de la fracción de MgO en la capa de óxido. Sin embargo, para esto puede ser ya suficiente un valor de pH de 5 a 7,5 o de 6 a 7.

45 Una temperatura de la composición acuosa de 30 a 95 °C (grados Celsius) puede ser suficiente para aumentar todavía más su velocidad de reacción con la capa de óxido natural, es decir nativa. Sin embargo, puede resultar favorable para ello una temperatura de la composición acuosa de 45 a 90 °C o de 45 a 80 °C.

La preparación de la composición acuosa puede realizarse de forma sencilla, si para esto se utiliza NaF y/o  $\text{NaHF}_2$  (bifluoruro).

50 La preparación de la composición acuosa puede efectuarse, además, de modo comparativamente económico si para esto se usa  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  (criolita). De esta manera, en la composición acuosa se presenta además Na. Es concebible en este caso una concentración de Na de 5 a 35000 ppm o más, principalmente de 10 a 3500 ppm, principalmente de 20 a 2000 ppm.

55 El procedimiento según la invención puede distinguirse principalmente en caso de un recubrimiento protector que presenta 0,1 a 7 % en peso de aluminio, 0,2 a 5 % en peso de magnesio y zinc en calidad de residuo, así como impurezas inevitables asociadas con la preparación. Recubrimientos protectores de Zn-Al-Mg de este tipo pueden reducir particularmente bien una capa de óxido en su fracción de MgO con una composición de aleación igual con respecto a las capas de óxido no modificadas, lo cual puede utilizarse para un incremento considerable de la adherencia.

El recubrimiento protector especificado antes puede presentar preferiblemente 1 a 4 % en peso de aluminio y 1 a 3 % en peso de magnesio para incrementar también la reproducibilidad del procedimiento, además de un mejoramiento de la adherencia.

5 La activación de la capa de óxido para un tratamiento superficial subsiguiente puede mejorarse si al revestir la chapa de acero se introducen estampaciones de revestimiento en el recubrimiento protector. Además, en estas estampaciones de revestimiento, preferiblemente de sus zonas marginales, puede formarse un área de ataque mejorada para el fluoruro con el fin de desprender MgO de modo acrecentado de la capa de óxido natural. Además, aquí, respectivamente en esta zona marginal, pudo observarse la formación de fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ), lo cual puede mejorar aún más la adherencia. Además, después del tratamiento superficial según la invención en la zona de las estampaciones de revestimiento, puede comprobarse de manera incrementada  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  (hidroxicarbonato de zinc) en lugar de ZnO, lo cual puede mejorar adicionalmente la adherencia.

15 La composición acuosa que contiene fluoruro puede eliminarse de manera sencilla de la superficie del recubrimiento protector si el recubrimiento protector se lava con un segundo líquido inmediatamente después del tratamiento superficial con la primera composición acuosa que contiene fluoruro. Además, este post-tratamiento con un líquido de este tipo puede incrementar adicionalmente el desgaste de MgO, en cuyo caso en calidad de segundo líquido para esto puede distinguirse principalmente  $H_2O$ .

Si el segundo líquido presenta hasta 20 ppm de P y/o Si, y como residuo  $H_2O$  e impurezas inevitables, con esto la capa de óxido nativa reducida en MgO puede estabilizarse aún más. En el caso de P puede contarse con que este se encuentre presente en el líquido en forma de fosfato.

20 El efecto de lavado del segundo líquido puede mejorarse considerablemente, si el segundo líquido presenta una temperatura de 20 a 90 °C. La temperatura puede estar situada de forma preferida en un intervalo de 35 a 85 °C o de 40 a 75 °C.

Puede resultar suficiente como duración de lavado si el recubrimiento protector se lava con el segundo líquido durante 1 a 10 s (segundos).

25 Pueden ajustarse unas condiciones sencillas de procedimiento si la composición acuosa y/o el segundo líquido se aplica(n) sobre la chapa de acero con recubrimiento protector en un procedimiento de inyección, inmersión o laminación.

30 El procedimiento conforme a la invención puede dar buen resultado aún más si después del tratamiento superficial de la chapa de acero con recubrimiento protector se prevé una capa orgánica sobre el recubrimiento protector. Un promotor de adherencia puede ser un ejemplo de una capa orgánica de este tipo.

La invención puede caracterizarse, en particular frente a lo conocido, si se utiliza una composición acuosa que contiene fluoruro para reducir la fracción de MgO de la capa de óxido natural de un recubrimiento protector de Zn-Al-Mg sobre una chapa de acero laminada mediante skin-pass, sin decapar la capa de óxido natural. Para esto puede distinguirse principalmente un líquido con la composición según una de las reivindicaciones 3 a 5.

35 Descripción breve del dibujo

En la figura se ha representado con más detalle a modo de ejemplo el objeto de la invención por medio de una variante de realización. Aquí muestran

La fig. 1 un dispositivo representado esquemáticamente para modificar la capa de óxido de una chapa de acero con recubrimiento protector de Zn-Al-Mg, y

40 Las figs. 2 y 3 unas vistas superiores sobre las capas de óxido nativas de dos chapas de acero con recubrimiento protector.

Modos de realización de la invención

Según la fig. 1 se representa a modo de ejemplo un dispositivo 1, con el que se hace posible un procedimiento continuo para mejorar la adherencia sobre una chapa de acero 2 con recubrimiento protector. De este modo primero se aplica un recubrimiento protector a base de Zn-Al-Mg sobre una chapa de acero 2 móvil, en un procedimiento continuo, y más precisamente con ayuda de un procedimiento de inmersión en masa fundida 3. Como procedimiento de inmersión en masa fundida 3 se contempla principalmente un galvanizado por inmersión en caliente (galvanizado de fleje) continuo, aunque son concebibles otros procedimientos de recubrimiento. Para ilustrar el procedimiento de inmersión en masa fundida se ha limitado la representación de las partes de instalación relacionadas del dispositivo 1, para una mayor claridad, a un horno de paso continuo 18, un baño de masa fundida 3, un rascador 19 para ajustar la capa de recubrimiento y una refrigeración 20. Después de llevar a cabo el procedimiento de inmersión en masa fundida 3, la chapa de acero 2 presenta un recubrimiento protector de Zn-Al-Mg que forma una capa de óxido natural 9. Esta capa de óxido nativa 9 presenta de forma conocida  $Al_2O_3$  10, MgO 11 y también, aunque en menor medida, ZnO 12. La fracción de MgO 11 en la capa de óxido 9 es relativamente elevada, como puede reconocerse según la fig. 2.

Según la fig. 2 puede reconocerse MgO 11 en la superficie clara, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 en la superficie oscura y ZnO 12 en una mezcla de la superficie clara y la oscura. Por una superficie de MgO predominantemente clara sobre la superficie del recubrimiento protector de Zn-Al-Mg puede contarse con una adherencia considerablemente reducida.

5 Conforme a la invención se evitan tales acumulaciones dominantes de MgO en la capa de óxido 9, guiando la chapa de acero 2 que posee un recubrimiento protector de ZnAl-Mg a través de un armazón de revestimiento 5 y preparándose de esta forma para la modificación de su capa de óxido 9 nativa y, más precisamente, preparándose para un tratamiento superficial 6 con la aplicación de una composición acuosa 7 que contiene fluoruro para reducir su fracción de MgO, sin decapar la capa de óxido natural 9. Según la fig. 1, esta etapa procedimental se realiza con unas barras de rocío 8 dispuestas a ambos lados de la chapa de acero 2, que aplican o rocían la composición acuosa 7 que  
10 contiene fluoruro sobre la chapa de acero 2. En lugar del procedimiento de rocío 13 también es concebible obviamente una aplicación con un procedimiento de laminación o inmersión, no representado con mayor detalle.

La composición acuosa desprende a continuación MgO 11 de la capa de óxido 9 y lo traslada a la composición acuosa 7. Para ello la cantidad de fluoruro, medida con un electrodo sensible al fluoruro, está ajustada en la composición acuosa 7 a un desprendimiento de Mg de la capa de óxido 9. La fracción de MgO 11 se reduce según esto en la capa de óxido 9 nativa, de manera que a causa de la elevada afinidad de oxígeno del Al puede estamparse más Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre  
15 la capa de óxido 9 natural o nativa modificada.

Esta circunstancia puede reconocerse claramente según la fig. 3. Si bien la fig. 3 también muestra MgO 11 en superficies claras, no obstante, en comparación con la fig. 2 la fracción de MgO 11 es extremadamente reducida. De este modo predominan claramente el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 (superficie oscura) y el ZnO 12 o Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (combinación entre superficie clara y oscura). La capa de óxido 9 natural modificada según la fig. 3 presenta fundamentalmente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 y forma de esta manera una capa de bloqueo, que no solo reduce una irrupción de Mg en la capa de óxido 9 para formar MgO 11, sino también disminuye la difusión de o a través de la capa de óxido. Incluso con periodos de almacenamiento relativamente largos de la chapa de acero 2, esta capa de óxido 9 natural modificada sigue mostrando una adherencia comparativamente elevada.  
20

25 Para aumentar la velocidad de reacción se ha ajustado el valor de pH en un intervalo de 4 a 8, principalmente de modo débilmente ácido, en donde además la composición acuosa debe presentar una temperatura de 30 a 95 °C (grados Celsius).

Han podido comprobarse unas condiciones de procedimiento adecuadas en el ataque dirigido al MgO de la capa de óxido si la composición acuosa presenta de 20 a 3500 ppm de F (fluoruro), opcionalmente de 0 a 35000 ppm de Na (sodio), de 0 a 4000 ppm de Al (aluminio), de 0 a 4000 ppm de Mn (manganeso), 0 a 20 ppm de P (fósforo), 0 a 10 ppm de Fe (hierro), 0 a 10 ppm de Ni (níquel) y/o 0 a 10 ppm de Si (de silicio) y como residuo H<sub>2</sub>O (agua) e impurezas inevitables condicionadas por la preparación. Sin embargo, ya una concentración de F de 5 a 3500 ppm o de 5 a 1500 ppm o de 10 a 500 ppm o de 20 a 150 ppm o de 30 a 1500 ppm o de 30 a 300 ppm puede ser ya suficiente. Además, para el procedimiento puede resultar útil ya una presencia de Al y/o Mn en la composición acuosa. En general cabe  
30 citar que el Al de la composición acuosa puede mejorar la capa de óxido en dirección a mayores fracciones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y fracciones reducidas de MgO. El Al de la composición acuosa 7 se almacena de forma preferida precisamente en los sitios reducidos de Mg de la capa de óxido. Tales sitios pueden resultar en caso del tratamiento de la capa de óxido con la composición acuosa 7, por ejemplo, por el desprendimiento de MgO de la capa de óxido con conversión en MgOHF. Un efecto similar puede lograrse también con el Mn. Por lo tanto, en general se menciona, además, que puede ser concebible que la chapa de acero 2 con recubrimiento protector reaccione con la composición acuosa 7 que contiene fluoruro con reducción de su fracción de MgO, eliminando con fluoruro y/o un compuesto de fluoruro (por ejemplo, HF) el Mg y/o un compuesto de magnesio (por ejemplo, MgO 11) de la capa de óxido 9 y reemplazando por Al y/o Mn, para modificar con esto la capa de óxido natural en dirección de una fracción reducida de MgO. La composición acuosa 7 que contiene fluoruro que ha sido aplicada al fleje de acero 2 por medio de las barras de rocío 8 se retira del fleje de acero con ayuda de un fregadero que lleva a cabo un procedimiento de rocío 14. Para esto el recubrimiento protector es tratado superficialmente con un segundo líquido inmediatamente después del tratamiento por medio de las barras de rocío 17. Este segundo líquido 15 se compone de H<sub>2</sub>O, pero también puede presentar P o Si menos de 20 mg/l, así como impurezas inevitables y, dado el caso, P se presenta en el líquido 15 en forma de fosfato. Se ha demostrado que es suficiente una duración de tratamiento de 1 a 10 segundos. Además, en el recubrimiento protector de Zn-Al-Mg se encuentran presentes estampaciones de revestimiento 16 que se proporcionan por el armazón de revestimiento 5. Según las figuras 2 y 3, los bordes de las estampaciones de revestimiento 16 sobresalen particularmente como contorno cerrado. Al contrario que la fig. 2, en el borde de la estampación de revestimiento 16 según la fig. 3 pueden detectarse compuestos de MgF<sub>2</sub>, que resultan por el tratamiento superficial según la invención de la chapa de acero 2 e incrementan la conexión de capas orgánicas. Para probar la adherencia incrementada según la invención se estudiaron seis chapas de acero.  
35  
40  
45  
50  
55

Tabla 1: Las chapas de acero estudiadas en comparación

	Chapa de acero	Recubrimiento	Resistencia a cizallamiento y tracción [MPa]	Imagen de fractura
A <sub>1</sub>	DX53D	ZnAl <sub>2,5</sub> Mg <sub>1,5</sub>	20,5	100% SCF
A <sub>2</sub>	DX53D	ZnAl <sub>2,5</sub> Mg <sub>1,5</sub>	20,4	100% SCF
B	DX53D	ZnAl <sub>2,5</sub> Mg <sub>1,5</sub>	19,6	20% SCF y 80% AF
C <sub>1</sub>	DX56D	ZnAl <sub>2,4</sub> Mg <sub>2,2</sub>	19,8	100% SCF
C <sub>2</sub>	DX56D	ZnAl <sub>2,4</sub> Mg <sub>2,2</sub>	19,6	100% SCF
D	DX56D	ZnAl <sub>2,4</sub> Mg <sub>2,2</sub>	18,1	20% SCF y 80% AF

5 Las chapas de acero A (A<sub>1</sub> o A<sub>2</sub>) y B galvanizadas por inmersión en caliente presentan una calidad de embutición profunda DX53D y un grosor de chapa de 0,75 mm. Como recubrimiento protector se ha aplicado ZnAl<sub>2,5</sub>Mg<sub>1,5</sub> (96% en peso de Zn, 2,5 % en peso de Al, 1,5% en peso de Mg).

Las chapas de acero C (C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>) y D galvanizadas por inmersión en caliente presentan una calidad de embutición profunda DX56D y un grosor de chapa de 0,7 mm. Como recubrimiento protector se ha aplicado ZnAl<sub>2,4</sub>Mg<sub>2,2</sub> (95,4% en peso de Zn, 2,4% en peso de Al, 2,2% en peso de Mg).

10 Las chapas de acero A (A<sub>1</sub> o A<sub>2</sub>) y C (C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>) se han sometido, como se ha representado en la fig. 1, a la modificación de sus capas de óxido conforme a la invención. Esta ha comprendido un revestimiento de las chapas de acero A y B y una aplicación de una composición acuosa 7 con una concentración de fluoruro de 30 a 70 ppm en peso, en donde la temperatura de la composición acuosa 7 se ha ajustado aprox. a 70 grados Celsius y su valor de pH en un intervalo entre 5 y 7,5. A la composición acuosa 7 para tratar chapas de acero A<sub>1</sub> y C<sub>1</sub> se ha adicionado fluoruro en forma de Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>]. De este modo esta composición acuosa 7 se compone de fluoruro, Na, Al, H<sub>2</sub>O e impurezas inevitables inferiores a 10 ppm. A la composición acuosa para tratar chapas de acero A<sub>2</sub> y C<sub>2</sub> se ha adicionado NaF. Dado el caso, esta composición puede enriquecerse con Al. En lugar de, o alternativamente a NaF, también es concebible NaHF<sub>2</sub> (bifluoruro). Las chapas de acero A (A<sub>1</sub> o A<sub>2</sub>) y C (C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>) se han tratado durante 10 segundos con la respectiva composición acuosa. A continuación, las chapas de acero A y C se han lavado durante 10 segundos con H<sub>2</sub>O. En el caso de este segundo líquido 15 se ha ajustado una temperatura de 35 grados Celsius.

20 Las chapas de acero B y D no se han sometido por el contrario a un tratamiento superficial y han presentado por ello fundamentalmente una capa de óxido representada según la fig. 2.

Todas las chapas de acero A, B, C y D han sido provistas después de un recubrimiento orgánico, precisamente con un adhesivo de resina epoxídica mono-componente (por ejemplo: BM1496), y la adherencia del adhesivo sobre el recubrimiento protector se ha determinado por medio de un ensayo de cizallamiento y tracción.

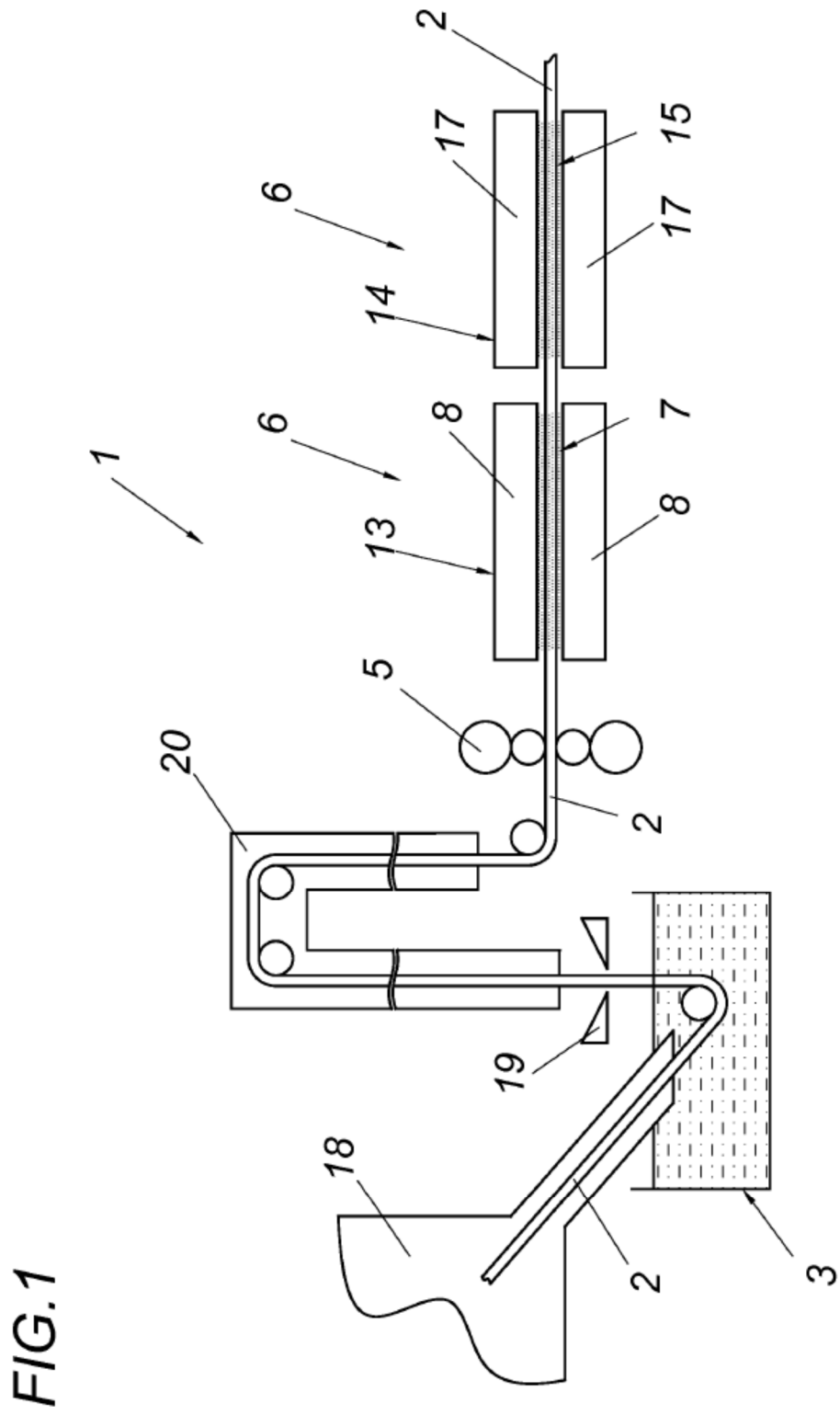
25 Las investigaciones sobre las chapas de acero A, B, C y D con recubrimiento protector han mostrado que sólo en las chapas de acero A (A<sub>1</sub> o A<sub>2</sub>) y C (C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>) puede evitarse una fractura sobre la superficie límite entre la capa de óxido y el adhesivo. Esta fractura es casi el 100% SCF (fallo de cohesión cerca del sustrato, del inglés "substrate close cohesive failure"), lo que se corresponde con el escenario de fractura exigido en el campo automovilístico. En las chapas de acero B y D aparece, como era de esperar, una ruptura mixta del 80% AF (fallo de adherencia, del inglés "adhesive failure) y 20% SCF, con lo que estas chapas de acero B y D con recubrimiento protector son inadecuadas para el campo automovilístico. Además, mediante el procedimiento conforme a la invención puede reconocerse en las chapas de acero A y C una conexión mejorada, probada mediante una mayor resistencia a la tracción y al cizallamiento del adhesivo sobre el recubrimiento protector.

35 Por lo tanto, se muestra que el procedimiento según la invención puede modificar la capa de óxido del recubrimiento protector de Zn-Al-Mg de modo que en con esto se mejora ostensiblemente la adherencia para un adhesivo sobre la chapa de acero A o C frente a una chapa de acero en el estado de la técnica.

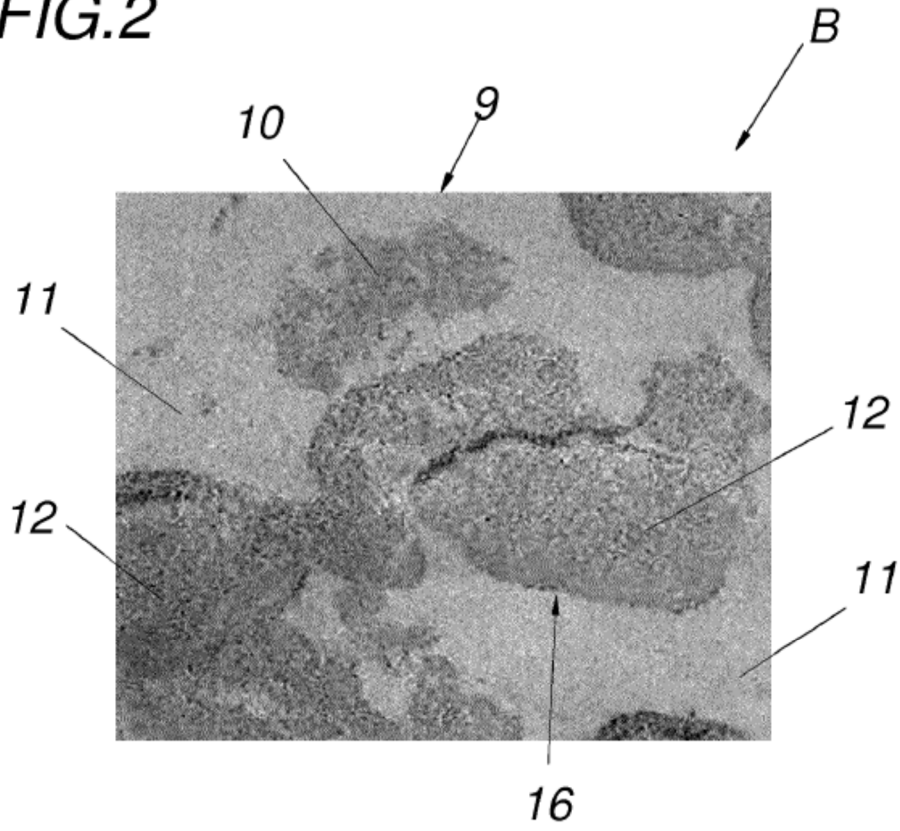


15. Uso de una composición acuosa (7) que contiene fluoruro según una de las reivindicaciones 1 a 14 para la reducción de la fracción de MgO de la capa de óxido (9) natural de un recubrimiento protector de Zn-Al-Mg sobre una chapa de acero (2) laminada mediante skin-pass, sin decapar en este caso la capa de óxido (9) natural.





**FIG.2**



**FIG.3**

