

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 456**

51 Int. Cl.:

C23C 22/60 (2006.01)

B05D 7/16 (2006.01)

C23C 22/68 (2006.01)

C23C 22/74 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2013** **E 13004572 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019** **EP 2851452**

54 Título: **Capa funcional inorgánica sobre acero galvanizado por inmersión en caliente como ayuda para la conformación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.12.2019

73 Titular/es:

FUCHS PETROLUB SE (100.0%)
Friesenheimer Strasse 17
68169 Mannheim, DE

72 Inventor/es:

LOSCH, ACHIM;
MEINRAD, JAHN;
BEIER, FRANK y
GEIST, WIBKE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 734 456 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

Capa funcional inorgánica sobre acero galvanizado por inmersión en caliente como ayuda para la conformación

5 La presente invención se refiere a una chapa de acero galvanizado con una capa funcional inorgánica y a un procedimiento para producir la chapa de acero galvanizado revestida. Además, la invención se refiere al uso de la chapa de acero para la producción de componentes para vehículos de motor.

10 Desde mediados de la década de 1980 hasta nuestros días, el galvanizado electrolítico y el galvanizado por inmersión en caliente de chapa fina se ha establecido como un pilar esencial de la protección contra la corrosión para las carrocerías de automóviles de alta calidad. En la actualidad, las superficies protegidas con zinc aseguran una resistencia a la corrosión tan alta que la vida útil de todo el vehículo ya no está limitada de manera decisiva por la corrosión.

15 El acero galvanizado electrolíticamente se ha utilizado durante años en el sector de la carrocería de automóviles. En este proceso, el acabado de la superficie se aplica antes de la galvanización («temperado»). La capa de zinc más suave se deposita posteriormente de manera uniforme por electrólisis sobre el metal base duro. Para mejorar la conformabilidad, es posible fosfatar la tira galvanizada mediante electrólisis. Este proceso, llamado «prefosfatado», actúa como un lubricante sólido, reduce la fricción y evita que el zinc se funda en la herramienta. En el caso de chapas prefosfatadas, se utilizan principalmente aceites de prelubricación. Las tiras y las placas a menudo se lavan con aceites de prelubricación de baja viscosidad. Una relubricación con aceites de trefilado solo es necesaria en casos excepcionales. Otra posibilidad para mejorar la conformabilidad es el recubrimiento con lubricante seco (Drylube, Hotmelt) en lugar de con aceites de prelubricación.

25 En los últimos años, la proporción de chapas galvanizadas en caliente en la industria automotriz ha aumentado considerablemente. En el caso del galvanizado por inmersión en caliente, la tira solo se puede someter a temperado posteriormente al galvanizado. De este modo, a diferencia de la tira galvanizada electrolíticamente, se realza la textura en la capa de zinc blando. Debido a las características del procedimiento, el baño de inmersión de zinc contiene una cierta cantidad de aluminio, que se acumula en la superficie como óxido de aluminio. Durante la conformación, las chapas galvanizadas en caliente tienden a traspasar el zinc blando a la herramienta. La fricción y el desgaste aumentan. Este efecto también se conoce como «desgaste de aplicación» o *galling*. A diferencia de lo que ocurre con el acero galvanizado electrolíticamente, en el caso del acero galvanizado por inmersión en caliente, los aceites de trefilado y los *hotmelts* no pueden reducir lo suficiente este fenómeno. Debido a las características del procedimiento, en chapas galvanizadas por inmersión en caliente no es rentable llevar a cabo un fosfatado similar al prefosfatado realizado en el acero galvanizado electrolíticamente.

40 Dado que las superficies de zinc, que en comparación con el acero son muy dúctiles, provocan un aumento de la abrasión en herramientas de prensado que puede conducir fácilmente a defectos en la superficie visualmente perceptibles, en piezas visibles inicialmente se usaba una chapa galvanizada de un solo lado, dejando sin galvanizar el lado visible lacado. Las continuas mejoras en la cadena de procesos ahora permiten producir piezas visibles con superficie galvanizada en ambos lados.

45 A la hora de producirlas, así como en el caso de las piezas de difícil conformación, además de la lubricación con medios líquidos o semisólidos, es ventajoso usar capas de separación ancladas en la superficie de la pieza o herramienta metálica. Además del efecto tribológico, que se basa al menos en una separación mecánica suficientemente fuerte de las superficies metálicas de la herramienta y la pieza, se busca alcanzar que sea completamente compatible con la cadena de procesos de la construcción de carrocerías en bruto.

50 Para que se puedan utilizar en la industria automotriz, las capas tribológicas o de separación aplicadas a la superficie del acero galvanizado deben ser compatibles con los adhesivos utilizados en la carrocería en bruto. A partir del documento WO 2005/071140 A1 se sabe que el uso de una solución de tratamiento acuosa que contiene iones de sulfato en una concentración de al menos 0,01 mol/l reduce el daño al recubrimiento ocasionado a la superficie de una chapa de acero galvanizado durante la conformación, y mejora temporalmente la protección contra la corrosión.

55 ArcelorMittal ha desarrollado este tipo de capa tribológica para chapas de zinc galvanizadas por inmersión en caliente y lo ha lanzado al mercado con el nombre de «NIT». Esta capa se caracteriza por una muy buena reducción de la fricción con una buena adherencia de los materiales adhesivos.

60 En el caso de la chapa fina galvanizada electrolíticamente, cuyo recubrimiento exterior a menudo es rugoso debido a las características de su producción, se ha demostrado que además de engrasar es conveniente realizar un fosfatado tricatiónico. Esto es similar a lo que se aplicó posteriormente en el fosfatado tricatiónico en la línea de lacado.

65 En la industria automotriz hasta ahora no se ha consolidado el uso de este tipo de fosfatado tricatiónico en tiras de chapa galvanizada por inmersión en caliente, así como tampoco se han consolidado procesos similares de fosfatado «sin enjuague» y no cristalino, como lo ofrece, por ejemplo, la empresa Salzgitter AG con la marca μ Phos®. Este consiste en una capa de conversión inorgánica con un espesor de aproximadamente 300 nm como ayuda para la

conformación de chapas galvanizadas por inmersión en caliente.

5 El documento DE 102008016050 A1 describe una imprimación para producir una capa de conformación, sustratos metálicos recubiertos con esta imprimación y el uso de la imprimación y los sustratos recubiertos. Los imprimadores contienen aglutinantes, aditivos, pigmentos anticorrosivos, agentes de reticulación y disolventes. Como aglomerante se pueden usar resinas de poliéster ramificadas u otras resinas, y los pigmentos anticorrosivos pueden ser pigmentos de sílice modificados con calcio, fosfatos de zinc, fosfatos de aluminio, trifosfatos de aluminio, pigmentos y mezclas de sílice y magnesio.

10 Estas capas ofrecen una buena reducción de la fricción, pero no son compatibles con todos los adhesivos, por lo que su uso para la carrocería en bruto en la industria automotriz estaría limitado.

15 El documento WO 2004/050808 A1 da a conocer una lámina metálica recubierta de lubricante con propiedades de conformación mejoradas. El lubricante de recubrimiento es un aceite anticorrosivo, un llamado «aceite de prelubricación» y/o un lubricante seco (Drylube, Dry Film Lubricant), y la lámina metálica comprende una capa que se forma en la superficie de la chapa al aplicar una solución que contiene un éster de ácido fosfórico orgánico. Para producir la lámina metálica recubierta con lubricante, se aplica una solución que contiene el éster de ácido fosfórico orgánico en la parte superior y/o inferior de la chapa, y luego se aplica el lubricante a la chapa con este recubrimiento. La solución se puede aplicar por inmersión, pulverización, cepillado o recubrimiento con cuchilla. Sin embargo, la compatibilidad insuficiente del proceso constituye un uso aún limitado en la industria automotriz.

20 El documento EP 2 570 515 A2 presenta un procedimiento de tratamiento sin cromato para sustratos de aluminio para producir una capa de conversión en la que se utiliza una solución de tratamiento acuosa y alcalina que contiene iones Li, fosfato, iones hidróxido e iones de carbonato, y tiene un pH mayor a 10. La solución de tratamiento se aplica al sustrato metálico para producir una película húmeda de cualquier espesor, según los requisitos de la aplicación. Sin que sea necesario realizar una etapa de enjuague, la película húmeda se seca con un tiempo de exposición variable según el tipo y el espesor de la capa de conversión que se desea obtener.

25 En el documento US 5 660 707 A se describe un procedimiento para mejorar la conformabilidad y la soldabilidad de una chapa de acero galvanizado mediante la constitución de una capa de óxido de zinc sobre la superficie de la chapa de acero como capa auxiliar de conformación. Para este propósito, se utiliza una solución de tratamiento acuosa y alcalina con peróxido de hidrógeno como agente oxidante. La solución de tratamiento se amortigua con NaOH y NaHCO₃ a un pH en un rango de 7 a 11, y se aplica a la chapa de acero galvanizado para formar una película húmeda que se deja actuar durante un período de tiempo predeterminado a una temperatura predeterminada, y luego se enjuaga para obtener una capa de óxido de zinc con al menos 150 mg/m².

30 La documentación US 6 231 686 B1 describe un procedimiento para el tratamiento de una chapa de acero galvanizado para mejorar la conformabilidad. Este consiste en producir una capa auxiliar de conformación sobre la superficie de la chapa de acero que comprende una capa de conversión de carbonatos de zinc. La solución de tratamiento acuosa utilizada presenta de 1 a 150 g/l de bicarbonato de amonio o bicarbonato de metal alcalino, lo que resulta en un pH de la solución en un rango de 6 a 9. La solución de tratamiento acuosa se aplica a la chapa de acero galvanizado y se forma una película húmeda que se deja actuar durante un período de tiempo predeterminado a una temperatura predeterminada dependiendo de la concentración de la solución. Posteriormente, la película húmeda se enjuaga y la capa de conversión resultante tiene un peso de capa de 10 a 100 mg/m² de superficie, que se determina en función del tiempo de actuación y la concentración de la solución.

35 Con base en esta técnica anterior, la presente invención tiene el objetivo de producir una capa de conversión sobre la superficie de una chapa de acero galvanizado en un proceso de trabajo simplificado y acelerado sin afectar las etapas de proceso posteriores. En particular, esto debería permitir la producción de una chapa de acero galvanizado con una capa funcional significativamente mejor en términos de conformabilidad en comparación con las superficies que solo han sido lubricadas, especialmente a altas presiones de contacto y altas temperaturas, que se pueda aplicar de a bajo coste y gran escala, que sea segura en términos de medio ambiente, salud y seguridad, que ahorre tiempo y se pueda integrar en los procesos de producción existentes, especialmente en la industria automotriz.

50 Este objetivo se consigue mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1.

Otro objetivo es la obtención de una chapa de acero galvanizado con una capa funcional que presente mejoras significativas en términos de conformabilidad en comparación con las superficies que solo han sido engrasadas, especialmente a altas presiones de contacto y altas temperaturas. Además, la capa funcional debe ser insoluble o compatible con la posterior aplicación por pulverización de aceite lubricante. La capa funcional también debe mostrar una buena adhesión de adhesivos para carrocería en bruto y debe ser adecuada para pretratar carrocerías (procesos de fosfatado y sin fosfato) así como ser compatible con KTL.

60 Este objetivo se consigue mediante una chapa de acero recubierta con las características de la reivindicación 8.

65 La reivindicación 12 da a conocer el uso de chapas de acero galvanizado recubiertas en la industria automotriz.

Las variantes de los objetos se describen en las respectivas reivindicaciones secundarias.

5 Un procedimiento según la invención para producir con ahorro de tiempo una chapa de acero galvanizado que presenta una capa funcional inorgánica sobre la superficie que forma una capa auxiliar de conformación o es parte de una capa auxiliar de conformación comienza con la preparación de una solución acuosa, sin hidruro de silicio (sin silano) o suspensión que contiene, al menos, un carbonato o, al menos, un proveedor de carbonato y, al menos, un proveedor de hidróxido.

10 En el presente documento, los términos «proveedor de carbonato» y «proveedor de hidróxido» se refieren a sales que son al menos parcialmente solubles en un medio acuoso y se disocian formando por reacción química en la solución acuosa de tratamiento o suspensión las sales de zinc que se desea obtener en la superficie galvanizada. El/Los proveedor(es) de carbonato se seleccionan entre bicarbonato de amonio, carbonato de amonio, bicarbonato de metal alcalino, carbonato de metal alcalino y carboxilatos de metal alcalino, y el/los proveedor(es) de hidróxido se selecciona(n) entre hidróxido de metal alcalino, óxidos de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinos e hidróxido de magnesio u óxido de magnesio.

15 Por lo tanto, dependiendo del tipo de proveedor de carbonato, es posible obtener la ventaja de prescindir de un proveedor de hidróxido adicional si el proveedor de carbonato se disuelve con la formación de iones hidróxido en un medio acuoso, como ocurre, por ejemplo, con bicarbonatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinos.

La concentración del proveedor o de los proveedores de carbonato en la solución o suspensión necesaria para formar la capa de conversión está en un rango de 1 a 5 % en peso, preferentemente de 3 a 5 % en peso.

20 El pH de la solución acuosa o suspensión se sitúa en un rango de 8 a 12. Se ha constatado que un pH de $(9 \pm 0,5)$ proporciona capas de conversión particularmente adecuadas. Dependiendo del tipo de proveedores de carbonato o hidróxido seleccionados, el pH de la solución de tratamiento o suspensión puede estar ya dentro del rango establecido. Sin embargo, si se desea o si fuera necesario, puede añadirse hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio para ajustar el pH.

25 La solución acuosa o suspensión se aplica a, al menos, una cara de la chapa de acero galvanizado, y así se forma una película húmeda con un espesor predeterminado, que se ajusta según la concentración de la solución de tratamiento de 1 a 20 μm para que se produzca en la superficie una reacción química del recubrimiento metálico con los proveedores de carbonato o los proveedores de hidróxido al menos parcialmente disueltos y disociados en el medio acuoso para formar sales de zinc. Una vez que la película húmeda se ha secado sin que se lleve a cabo una etapa de enjuague, se obtiene como capa funcional inorgánica una capa de conversión a partir de sales de zinc, que son, al menos parcialmente, carbonatos. El peso de la capa de la sustancia seca tras haberse secado la película húmeda se calcula en función del espesor de la película húmeda y de la concentración y, la ventaja consiste en que se encuentra en un rango de 25 a 200 mg/m^2 de superficie, preferentemente de 40 a 90 mg/m^2 y, por lo tanto, es adecuada para el procesamiento adicional que se desea realizar.

30 De esta manera, por ejemplo, en el caso de una superficie que contiene únicamente zinc y óxido de zinc, y se desea tratar con una solución de tratamiento que contiene bicarbonato de sodio como proveedor de carbonato, se obtiene una sustancia seca depositada de 40 a 90 mg/m^2 de superficie, que se convierte en hidrocincita. En estas condiciones, el peso de la capa de la capa de conversión se sitúa en un rango de 190 a 340 mg/m^2 y, por lo tanto, tiene una resistencia favorable y adecuada para el propósito previsto.

35 Con este procedimiento sin enjuague, se pueden producir a gran escala y bajo coste, en poco tiempo y con pocos equipos chapas de acero galvanizado por inmersión en caliente o galvanizado electrolíticamente con la capa funcional.

40 Esta solución de tratamiento o suspensión presenta la ventaja de que no contiene metales pesados ni compuestos orgánicos o disolventes. Los riesgos asociados con el uso de soluciones alcalinas son conocidos y pueden ser manejados sin problema. No es necesario tomar grandes medidas de protección contra las quemaduras químicas. Además, esta capa de conversión es resistente al aceite y soluble solo en ácidos. La capa de conversión muestra una buena adhesión de los adhesivos utilizados en la construcción en bruto y es adecuada para el tratamiento previo de carrocerías y compatible con KTL.

45 Desde luego que cualquier elemento alcalino se puede usar generalmente como un catión de los proveedores de carbonato e hidróxido, pero principalmente por razones económicas y de disponibilidad, preferentemente se usa sodio y/o potasio. Particularmente preferidos como proveedores de carbonato son el bicarbonato y/o el carbonato de potasio y/o de sodio, y como proveedores de hidróxido se usa hidróxido de sodio o de potasio. Una solución de tratamiento o suspensión con estos componentes logra capas de conversión con una combinación óptima de comportamiento de fricción y adhesividad.

50 Con el fin de poder verificar el espesor de la capa de conversión producida, en una realización del procedimiento, durante la preparación de la solución de tratamiento o suspensión se puede añadir un sistema de trazadores que se

pueda detectar en el análisis de fluorescencia de rayos X y que presente

- fosfato de potasio y/o de sodio o pirofosfato y/o trifosfato de potasio y/o de sodio, o

5 - bicarbonato de potasio, o

- sulfato de potasio y/o de sodio, o

10 - silicato de potasio y/o de sodio, metasilicato de potasio sodio y/o de sodio, o una dispersión de SiO₂ que contenga sodio

- un compuesto de estaño

15 o titanio. Para el sistema de trazadores se puede seleccionar una concentración en el rango de 1 a 30 % en peso, preferentemente de 10 a 20 % en peso, más preferentemente de 15 % en peso respecto al contenido de proveedores de carbonato e hidróxido.

20 La aplicación de la solución acuosa o suspensión en la chapa de acero galvanizado generalmente se puede realizar mediante pulverización sin escurrir ni rociar, y eliminar el excedente con rodillos de compresión sin tracción. Sin embargo, preferentemente la solución acuosa o suspensión se aplica pasando un rodillo continuamente sobre una tira de chapa de acero galvanizado. Para este propósito, se puede utilizar un rodillo de revestimiento (*rollcoater*), que generalmente actúa por cada lado de recubrimiento con dos o tres rodillos (rodillo de cuchara, rodillo de aplicación y, dado el caso, rodillo de regulación), haciendo girar la tira por el rodillo de contrapresión.

25 Sorprendentemente se ha constatado que de una manera simple y por lo tanto preferida es posible ahorrar tiempo en la aplicación de la solución acuosa o suspensión mediante dos rodillos de compresión entre los que se hace pasar la chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente o la tira de acero.

30 Como parte de este proceso, la solución acuosa o suspensión se rocía hasta que chorree sobre los rodillos de compresión dispuestos a ambos lados de la chapa de acero galvanizado, y el exceso de solución o suspensión que gotea desde la chapa o los rodillos se recoge y se conduce hacia un depósito recolector. Los rodillos de compresión se colocan a presión contra las superficies de la chapa de acero galvanizado, eliminando así la solución acuosa o suspensión de las superficies de la chapa de acero galvanizado. El espesor de la película húmeda se ajusta en un rango de 1 a 20 µm seleccionando la presión de ajuste, la dureza del revestimiento de goma de los rodillos de compresión, la velocidad de los rodillos de compresión y la velocidad de la chapa de acero y, por lo tanto, la velocidad relativa de los rodillos de compresión respecto a la chapa de acero.

35 En una etapa adicional del procedimiento, se puede aplicar un aceite anticorrosivo y/o un aceite de prelubricación o un lubricante seco (Hotmelt, Dry Film Lubricant, Drylube) a la capa de conversión a fin de obtener una capa de aceite lubricante con un gramaje de 0,2 a 3,0 g/m².

40 Una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente producida según la invención presenta en la superficie una capa funcional inorgánica que forma una capa auxiliar de conformación o forma parte de una capa auxiliar de conformación. La capa funcional inorgánica según la invención se basa en una base química alternativa. Se trata de una capa de conversión formada por zinc y sales de zinc, que son al menos parcialmente carbonatos. La capa de conversión se obtiene aplicando un medio de tratamiento a la superficie de la chapa de acero galvanizado, que es una solución acuosa sin hidruro de silicio o una suspensión que contiene, al menos, un proveedor de carbonato pero que preferentemente contiene al menos un proveedor de carbonato y adicionalmente al menos un proveedor de hidróxido.

45 Las sales de zinc de la capa de conversión pueden incluir además hidróxidos de zinc y óxidos de zinc. La capa de conversión puede así presentar preferentemente una estructura mineral similar a la hidrocincita que se forma a partir de la sustancia seca depositada por el procedimiento según la invención mediante la aplicación y secado de una película húmeda con un peso de capa de 25 a 200 mg / m² superficie.

50 La capa de conversión con un procedimiento según la invención se constituye como una ventaja que permite ahorrar tiempo.

55 Si el peso de la capa de la sustancia seca que conduce a la formación de la capa de conversión presenta una superficie de 25 a 200 mg/m², preferentemente de 40 a 90 mg/m², se garantiza una conformabilidad suficientemente buena. Para poder comprobar el espesor de la capa de conversión, se puede prever un sistema de trazadores en la capa de conversión que se puede detectar mediante análisis de fluorescencia de rayos X y se selecciona entre compuestos de potasio, fósforo, silicio o incluso estaño o titanio.

60 Para lograr resultados de conformación óptimos, la capa auxiliar de conformación de la chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente presenta además una capa de aceite lubricante, que se aplica a la capa de conversión, que de por sí sola muestra solamente escasos efectos anticorrosivos y lubricantes. Esta capa de aceite lubricante presenta

un gramaje de 0,2 a 3,0 g/m², típicamente de 1,0-1,5 g/m², y por lo tanto cumple con las instrucciones de entrega actuales para la tira de acero lubricada.

5 Se ha constatado que la capa de conversión es compatible con el aceite anticorrosivo o el aceite de prelubricación o los lubricantes secos aplicados posteriormente, y que no se ve afectada su aptitud para ser usada en las etapas de proceso posteriores, como pueden ser la unión con adhesivo o la capacidad de eliminación en las carrocerías en bruto para automóviles. La aplicación de protección contra la corrosión o aceite de prelubricación o de un lubricante seco es necesaria para la protección contra la corrosión y la lubricación durante la conformación. Al combinar la capa de aceite con la capa funcional inorgánica, se puede lograr una mejora significativa en las propiedades de lubricación. En el presente documento, los términos «capa de conversión» y «capa funcional» se utilizan como sinónimos. Mientras que el término «capa de conversión» se usa más en el contexto de la composición química y el proceso de conformación, es más probable que el término «capa funcional» se asocie con el efecto de esta capa (en etapas de proceso posteriores).

15 Una chapa de acero galvanizado recubierta según la invención se puede usar para la producción de componentes para vehículos motorizados, en la que la chapa de acero se somete a una o más etapas de conformación. La capa de conversión aplicada a la chapa de acero galvanizado como capa tribológica es adecuada para su uso en la industria automotriz; y además la aplicación de la solución de tratamiento se puede implementar industrialmente en la producción a gran escala.

20 Otras ventajas serán presentadas en la siguiente descripción con referencia a las imágenes adjuntas. La referencia a las figuras en la descripción se hace a los efectos de facilitar la descripción y la comprensión del tema. Se muestra:

25 En la **fig. 1** una ilustración meramente esquemática desde una vista lateral de una instalación para la producción de chapas de acero recubiertas según la invención.

En la **fig. 2** un gráfico de los resultados de las pruebas de extensión de tiras planas en chapas tratadas según la invención en comparación con chapas sin tratar.

30 En la **fig. 3** un gráfico de los resultados de las pruebas de ahuecamiento en varias chapas tratadas según la invención en comparación con chapas sin tratar.

En la **fig. 4** un gráfico de los resultados de las pruebas de ahuecamiento en varias chapas tratadas según la invención con diferentes valores de pH en comparación con chapas sin tratar.

35 En general, para reducir la fricción en estado sólido, los sólidos con una estructura reticular deberían ser particularmente adecuados, en la que la combinación entre las capas formadoras de estructura es significativamente más débil en una dirección en el espacio que en el plano de la capa. Esta propiedad se encuentra, por ejemplo, en el grafito, el disulfuro de molibdeno (MoS₂) o en el nitruro de boro hexagonal (h-BN). Sin embargo, este tipo de sólidos generalmente no son adecuados para uso en superficies chapa para carrocerías de automóviles, ya que ejercen un efecto de separación sobre los adhesivos utilizados en carrocerías en bruto. Además, las sustancias mencionadas anteriormente presentan niveles de energía superficial bajos y son insolubles en los baños de tratamiento utilizados para limpiar y pretratar la chapa de carrocería, lo que daría lugar a resultados deficientes en la estructura del lacado.

45 Por el contrario, serían adecuados los compuestos con una composición estructural similar y una composición química que no cause ninguna interacción negativa más adelante en la cadena de procesos. Un mineral adecuado es la brucita, que está formado por hidróxido de magnesio, Mg (OH)₂. Este forma una estructura reticulada de capas del tipo CdI₂ (donde los iones yoduro forman un empaquetamiento esférico hexagonal compacto, los huecos octaédricos cada dos espacios de la capa intermedia están completamente llenos de iones de cadmio) con escisión pronunciada en una dirección del espacio pero a diferencia del grafito, el disulfuro de molibdeno o el nitruro de boro hexagonal no presenta niveles de energía superficial considerablemente bajos y es soluble en baños de tratamiento debido a su carácter de enlace predominantemente iónico. Su nivel de solubilidad en agua es bajo, lo que dificulta la aplicación continua de una película húmeda de secado.

50 Las investigaciones muestran que las superficies erosionadas de chapa galvanizada presentan coeficientes de fricción significativamente más bajos que las superficies sin erosionar. Al colocarse a la intemperie, debido a la acción del agua y el dióxido de carbono en las superficies de zinc se forma hidrocincita, Zn₅ [(OH)₆](CO₃)₂, que presenta similitudes estructurales con la brucita.

60 Sin embargo, con solo unos segundos de exposición a la acción del agua y el CO₂ no se logran las superficies erosionadas en el contexto del proceso de galvanizado continuo o no sería rentable ni sostenible debido a la longitud que requiere la instalación. En resumen: la exposición a la intemperie se considera un procedimiento que requiere demasiado tiempo.

65 Sin embargo, se ha constatado que mediante la acción de soluciones acuosas de bicarbonatos de metales alcalinos (AHCO₃), carbonatos de metales alcalinos (A₂CO₃), hidróxidos de metales alcalinos (AOH), óxidos de metales

alcalinos (A_2O), alcoholatos de metales alcalinos (AO-R) y carboxilatos de metales alcalinos (AOOC-R) y óxido de magnesio y/o hidróxido de magnesio en superficies galvanizadas se forman capas de conversión con un efecto similar.

5 La capa funcional o de conversión que se producirá en la superficie de acero galvanizado garantiza la reducción de la fricción durante la conformación de la chapa de acero. La capa de conversión se forma por la reacción de la solución secada en la superficie descrita anteriormente con la superficie del metal. El espesor de la capa de conversión resulta, por lo tanto, de la concentración de la solución de tratamiento y del espesor de la película húmeda aplicada. El gramaje de la sustancia seca es de 25 a 200 mg/m², preferentemente de 40 a 90 mg/m².

10 El pH de la solución de tratamiento o suspensión debe ser de 8 a 12. En general, las soluciones o suspensiones de los proveedores de carbonato o hidróxido pueden contener cationes de los elementos litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, sin embargo, contienen preferentemente sodio y potasio, e hidróxido u óxido de magnesio.

15 Además, la solución de tratamiento puede contener como aditivo un sistema de trazadores que, aunque no es necesario para obtener el efecto tribológico, sirve como indicador para la detección cuantitativa de la cantidad aplicada y no impide la formación de la capa de conversión. Para este propósito, se pueden utilizar sustancias de los siguientes elementos: potasio, fósforo, silicio, estaño o titanio. Estos elementos se pueden detectar mediante el análisis de fluorescencia de rayos X (RFA, por sus siglas en alemán) más fácilmente que el sodio. Preferiblemente, para este propósito se pueden usar los compuestos carbonato/bicarbonato de potasio, fosfato de Na/K o pirofosfato/trifosfato de Na/K, silicato alcalino (especialmente silicato de sodio, silicato de potasio) carbonato de estaño/bicarbonato. La solución de tratamiento puede contener de 0,01 a 1,5 % en peso del sistema de trazadores respectivo, preferentemente de 0,05 a 1 % en peso.

25 La aplicación de la solución o suspensión generalmente se puede realizar mediante inmersión, pulverización, pulverización/escorrido, rodillo de revestimiento (*rollcoater*) o combinaciones de estos procesos con posterior secado natural o asistido térmicamente. En combinación con un aceitado de 0,2 a 3,0 g/m² por lado, la chapa de acero galvanizado recubierta según la invención presenta un coeficiente de fricción reducido, en el que además se evita el comportamiento *stick-slip* o al menos se reduce. Además, se reduce la transferencia de material de la pieza a la herramienta y la formación de abrasión metálica. Por otro lado, se conserva la capacidad de lacado y la adhesividad de la superficie. La chapa de acero galvanizado recubierta según la invención es resistente al lavado con aceites de lavado, mientras que la capa de conversión se puede humedecer fácilmente con agua.

35 La **fig. 1** muestra un procedimiento simple preferido para producir una chapa de acero galvanizado recubierta según la invención con reducción de fricción. El bosquejo de la instalación para llevar a cabo el procedimiento se puede dividir a grandes rasgos en tres etapas: rociado, escorrido y secado.

40 La tira de acero galvanizado 1 se mueve en la dirección de avance y se hace pasar entre los rodillos de compresión 10 recubiertos de goma, que se encuentran por encima y por debajo de la tira de acero 1. Por medio de dispositivos de aplicación adecuados 12, la solución de tratamiento L (o suspensión) se rocía hasta que chorree sobre el revestimiento de goma 11 de los rodillos de compresión 10. El exceso de la solución de procesamiento L en el rodillo de compresión 10 sobre la tira de chapa de acero 1 corre primero sobre la tira de acero 1, luego a través del borde de la tira cae en el depósito recolector 13, mientras que el exceso de la solución de tratamiento L en el rodillo de compresión 10 por debajo de la tira de chapa de acero 1 vuelve a caer directamente desde el rodillo de compresión 10 en el depósito recolector 13. La solución de tratamiento L se suministra desde el depósito recolector 13 a los dispositivos de aplicación 12 a través de las líneas de suministro 14 correspondientes.

50 Los rodillos de compresión autopropulsados 10 se colocan con presión neumática o hidráulica sobre las superficies de la tira de chapa de acero 1 y eliminan el exceso de solución de tratamiento L que queda sobre ellas. El rodillo de arriba sirve como apoyo para el rodillo de abajo y viceversa. Al seleccionar la presión de ajuste, la dureza del revestimiento de goma 11, la velocidad relativa de los rodillos de compresión 10, que rotan con una velocidad b respecto a la tira de chapa de acero 1 la velocidad a de la tira de chapa de acero 1, se pueden producir películas húmedas 2' de 1 a 20 μm, sin embargo, se prefiere que sean de 2 a 3 μm. Se pueden preferir películas húmedas más finas ya que permiten recorridos más cortos del secador, temperaturas de tira más bajas o velocidades de tira más rápidas.

55 La película húmeda 2' se seca en un secador de aire circulante 15 para obtener así la capa funcional 2 sobre la superficie de la tira de acero galvanizado por inmersión en caliente. La tira de acero 1 se tensa sin soporte entre los rodillos de compresión 10 de salida y el secador de aire con circulación de salida 15.

60 En general, la película húmeda también se puede secar al aire.

La construcción y la disposición del dispositivo de aplicación pueden diferir del ejemplo que se muestra.

65 Por lo tanto, como alternativa al ejemplo ilustrado, también es posible concebir la aplicación por medio de un rodillo de revestimiento (*rollcoater*) con dos o tres rodillos, que permiten una mayor libertad en el diseño de la película húmeda independientemente de la velocidad de la tira. En muchas instalaciones, los rodillos de revestimiento (*rollcoater*)

también forman parte del equipo estándar, especialmente para el revestimiento en línea de la impresión *antifinger*. Sin embargo, dado que los rodillos de revestimiento (*rollcoater*) están asociados a costes de inversión, mantenimiento y funcionamiento significativamente mayores, no se utilizan con tanta frecuencia en tratamientos posteriores simples como se muestra en la aplicación de la solución de tratamiento según la invención.

5 Además, también es posible concebir el rociado de una película húmeda sin escurrido (por ejemplo, en una cámara de niebla) o el rociado y la eliminación con rodillos de compresión sin tracción y el arrastre a través de un baño de inmersión.

10 Como sustrato, por ejemplo, se pueden utilizar las siguientes chapas:

15 - chapa galvanizada por inmersión en caliente (*hot dip galvanized*) (chapa «Z»), según las propiedades características del Centro de Información del Acero CM095 Edición 2010, ISSN 0175-2006, que constituye una chapa fina de acero revestida con zinc mediante inmersión en caliente «Z» con un recubrimiento de zinc de 50 a 600 g/m², preferentemente de 50 a 140 g/m², laminada en frío y texturizada con una rugosidad media Ra = de 0,7 a 1,6 μm y un RPC máximo = de 60 a 140/cm y un nivel de temperado de 0,2 % a 2, 5 %.

20 - chapa galvanizada por inmersión en caliente (*hot dip galvanized*) (chapa «Z»), según las propiedades características del Centro de Información del Acero CM095 Edición 2010, ISSN 0175-2006, que constituye una chapa fina de acero revestida con zinc y magnesio mediante inmersión en caliente «ZM» con un recubrimiento de zinc y magnesio de 40 a 350 g/m², preferentemente de 50 a 140 g/m², laminada en frío y texturizada con una rugosidad media Ra = de 0,7 a 1,6 μm y un RPC máximo = de 60 a 140/cm y un nivel de temperado de 0,2 % a 2, 5 %.

25 - chapa galvanizada por electrólisis (*electro-galvanized*) (chapa «ZE»), según las propiedades características del Centro de Información del Acero CM092 Edición 2008, ISSN 0175-2006, que constituye una chapa fina de acero laminada en frío, relaminada en frío y texturizada con una rugosidad media Ra = de 0,7 a 1,6 μm y un RPC máximo = de 60 a 140/cm y un revestimiento electrolítico continuo con recubrimiento de zinc «ZE» y un espesor de capa de zinc de 2,5 a 10 μm por cara, preferentemente de 5 a 7,5 μm por cara.

30 Como agentes activos en las soluciones de tratamiento que se mencionan a modo de ejemplo, se seleccionan preferentemente carbonato y bicarbonato de sodio y potasio o bicarbonato e hidróxido de sodio y potasio con una concentración total de la solución de tratamiento de 3 a 5 % en peso y el pH definido en un rango de 7 a 13, preferentemente de 8 a 12, más preferentemente de 9.

35 Si se usa un sistema de trazadores para detectar el espesor de la capa, su concentración se sitúa en un rango de 1 a 30 % en peso, preferentemente de 10 a 20 % en peso y más preferentemente en 15 % en peso respecto al contenido de agente activo, si el sistema de trazadores se selecciona entre los siguientes:

40 - Fosfato de Na/K o pirofosfato/trifosfato de Na/K

- Bicarbonato de K

- Sulfato de Na/K

45 - Silicatos de Na/K, metasilicatos de Na/K, dispersión de SiO₂ que contiene Na

- Compuestos de estaño o titanio

50 Incluso con un sistema de trazadores, el pH de la solución de tratamiento debe situarse en un rango de 8 a 12, más preferentemente alrededor de 9, y llegado el caso se ajusta, preferentemente con NaOH o KOH.

55 El procedimiento que se describe en el presente a modo de ejemplo para formar capas de conversión por la acción de carbonatos o bicarbonatos básicos de metales alcalinos sobre superficies de acero galvanizado proporciona la formación de estructuras que se asemejan a la hidrocincita Zn₅[(OH)₆](CO₃)₂ sobre zinc puro por corrosión en presencia del CO₂ en el aire como el carbonato de zinc básico junto con otros hidróxidos, carbonatos y óxidos de zinc.

60 A diferencia de las superficies de zinc puro, las superficies de las tiras de acero galvanizado por inmersión en caliente contienen no solo zinc sino también aluminio (chapas Z y chapas ZM) o magnesio (chapas ZM) en menor proporción. En estas superficies, la capa de conversión que se forma por la corrosión también contiene compuestos de aluminio o magnesio (hidróxidos, carbonatos, óxidos). La capa de corrosión que forman es amorfa y no se constituye una composición química exacta ni una estructura cristalina. A continuación, las capas de carbonato/hidróxido de zinc-aluminio básico (chapa «Z»), carbonato/hidróxido de zinc/magnesio-aluminio básico (chapa «ZM») o carbonato/hidróxido de zinc básico (chapa «ZE») se describen como la capa de conversión o la capa funcional.

65 La película húmeda aplicada a la superficie metálica según la invención se seca y posteriormente no se enjuaga con agua. Por lo tanto, todos los componentes no volátiles permanecen en la superficie. El peso de la capa de la sustancia

seca si sitúa en el rango de 25 a 200 mg/m² de superficie, preferentemente de 40 a 90 mg/m². El peso de la capa de la capa de conversión que se forma es proporcionalmente mayor debido a la corrosión y a la adición de zinc, aluminio o magnesio a la superficie de la chapa.

5 El peso de la capa de la sustancia seca se puede determinar con base en el espesor de la película húmeda en función de la concentración de la solución de tratamiento. Por ejemplo, para alcanzar el gramaje preferido de sustancia seca de 40 a 90 mg/m² se debe aplicar una película húmeda de 1,3 a 3,0 µm de espesor a una solución al 3 %. El espesor de la capa se puede verificar mediante un análisis de fluorescencia de rayos X de lo que se ha añadido a la solución y de los elementos trazadores de potasio, fósforo, azufre o silicio, estaño, titanio presentes en la sustancia seca.

10 El efecto de reducción de la fricción de la capa de conversión se puede comprobar, por ejemplo, mediante pruebas de trefilado de tiras basadas en VDA 230-213 y mediante pruebas de ahuecamiento, como se muestra a continuación con referencia a las **figuras 2 a 4**.

15 En la tabla a continuación se enumeran las soluciones de tratamiento utilizadas para tratar las chapas para las pruebas de extensión de tiras y las pruebas de ahuecamiento.

Tabla 1: Ejemplos de soluciones de tratamiento:

Nombre	Tratamiento o solución de tratamiento acuosa.	G SS [mg/m ²]
NO	sin tratar	-
NC	5 % en peso NaHCO ₃ / NaOH, pH 9	70
KC	5 % en peso KHCO ₃ / KOH, pH 9	70
NC+KC	4,25 % NaHCO ₃ + 0,75 % KHCO ₃ / NaOH, pH 9	70
NC+PH	4,25 % NaHCO ₃ + 0,75 % tripolifosfato de Na / NaOH, pH 9	70
NC+S	4,25 % NaHCO ₃ + 0,75 % Na ₂ SO ₄ / NaOH, pH 9	70
NC+Si	4,25 % NaHCO ₃ + 0,75 % metasilicato de Na / NaOH, pH 9	70
NC+SiO ₂	4,25 % NaHCO ₃ + 0,75 % dispersión de SiO ₂ Aerodisp W 7520 N (empresa Evonik, Hanau) / NaOH, pH 9	70
H2O	Vapor de agua	-
NC pH 11,5	5 % en peso de Na ₂ CO ₃	70
NC pH 8,6	5 % en peso de NaHCO ₃	70
G SS: Gramaje sustancia seca		

20 De esta manera se obtiene la solución de tratamiento al 5 % en peso con un pH de 9 para el ejemplo de NC. Se disuelven 50 g de NaHCO₃ en 950 g de agua desmineralizada y luego el pH de la solución con solución de hidróxido de sodio (por ejemplo, con 50 % en peso de NaOH) se ajusta a 9.

25 **La fig. 2** muestra en un gráfico en el que el coeficiente de fricción se grafica respecto a la presión de contacto, los resultados de las pruebas de extensión de tiras de chapas planas realizadas en una chapa NC tratada con una solución acuosa de NaHCO₃ / NaOH al 5 % en peso (pH 9) y en una chapa KC tratada con una solución acuosa de KHCO₃/KOH al 5 % en peso (pH 9) (ver Tabla 1) y a los efectos de la comparación en una chapa NO sin tratar según VDA 230-213. (Material de la herramienta GJS-700-2 (GGG 70L), temperatura de la herramienta 40 °C, dimensión de la herramienta 74 x 144 mm², tipo de chapa = DX54D + Z100, ancho de chapa 100 mm, largo de chapa 1500 mm, espesor de chapa = 1 mm, velocidad de extensión 10 mm/s). Todas las chapas de prueba posteriormente al tratamiento de conversión y antes de la prueba de extensión de la tira se engrasaron con 1,1 a 1,3 g/m² de aceite de prelubricación Anticorit PL 3802-39S de Fuchs Europe GmbH, Mannheim (Alemania). Las chapas NC y KC tratadas según la invención presentan coeficientes de fricción significativamente reducidos en comparación con la chapa NO sin tratar, y además se evita el efecto *stickslip* (comportamiento de fricción de deslizamiento) que se produce en la chapa NO sin tratar. Además, se puede observar que las capas de conversión de la chapa NC producida con NaHCO₃ / NaOH tienden a presentar coeficientes de fricción más bajos que las capas de conversión de las chapas KC producidas con KHCO₃ / KOH.

40 **La fig. 3** muestra los resultados de las pruebas de ahuecamiento con una chapa HDG de 0,8 mm de espesor (Presse BUP 200 de la empresa Zwick Roell, Ulm, Alemania, material de la herramienta punzón e hilera de trefilado = 1.2510, material de la herramienta pisador = 1.0503, temperatura de la herramienta 25 °C, copa cilíndrica, diámetro del punzón = 50 mm, radio del punzón = 5 mm, diámetro del disco = 100 mm, radio de la hilera de trefilado = 5 mm, ranura de trefilado = 1,3 mm, proporción de trefilado = 2,0, fuerza del pisador = 30 kN, tipo de chapa = DX54D + Z100, espesor de la chapa = 0,8 mm, velocidad de trefilado 10 mm/s). El gráfico de barras muestra la fuerza máxima de punzonado

- 5 en la chapa NO sin trata en comparación con las chapas de prueba sometidas a los diferentes tratamientos, según la Tabla 1. También en este caso, posteriormente al tratamiento de conversión, todos los paneles de prueba se lubricaron con 1,1 a 1,3 g/m² de aceite de prelubricación Anticorit PL 3802-39S. Las chapas tratadas con soluciones de tratamiento con NaHCO₃ (NC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) permiten una fuerza máxima de punzonado significativamente menor que la chapa NO sin tratar. Se puede ver que incluso una capa de conversión, que se obtiene de una reacción de una superficie galvanizada con vapor de agua (chapa de prueba H₂O), da como resultado una fuerza de máxima de punzonado reducida en la prueba de ahuecamiento y, por lo tanto, muestra un comportamiento tribológico mejorado.
- 10 Sin embargo, hasta ahora el tratamiento con vapor de agua, que permite producir una capa de conversión efectiva, no se puede realizar desde el punto de vista de la tecnología de proceso con las instalaciones que habitualmente se utilizan en la industria del acero, ya que el tratamiento con vapor requiere tiempos de tratamiento considerablemente más extensos que los procesos completamente continuos. Por lo tanto, a una temperatura de 40 °C las capas de conversión efectiva se forman solamente tras 1 hora e incluso a una temperatura de 95 °C tarda 2 minutos. A una
- 15 velocidad de tira típica en un laminador de 200 metros por minuto, los tiempos de tratamiento de, por ejemplo, 2 minutos requieren una línea de tratamiento en la instalación de producción de 400 metros. Por lo tanto, los tiempos de tratamiento de segundos de duración requeridos por el proceso de fabricación para alcanzar la productividad necesaria de las instalaciones hasta ahora no se han podido lograr con vapor de agua.
- 20 Para la efectividad de una capa funcional según la invención en términos de reducción de fricción, no se requiere la presencia de trazadores. Sin embargo, los ejemplos presentados muestran que los diferentes sistemas de trazadores tienen cierta influencia en la fricción de la capa general, aunque en menor medida. Por lo tanto, las capas de conversión de soluciones de tratamiento con sistemas de trazadores, en particular con fosfato (NC+PH) y dióxido de silicio (NC+SiO₂), permiten las fuerzas de punzonado más bajas. Esto indica que la presencia de ciertos componentes trazadores promueve la formación de una capa de conversión más eficiente o que ciertos componentes trazadores contribuyen a una mejor eficacia tribológica y, por ejemplo, se incorporan ellos mismos a la capa de conversión. Por
- 25 este motivo los fosfatos se conocen como componentes lubricantes, y a la dispersión de SiO₂ también se le atribuyen efectos lubricantes. Opcionalmente, ambos efectos se pueden tomar en consideración.
- 30 En el gráfico de barras de la **fig. 4** se muestran los resultados de las pruebas de ahuecamiento con la chapa HDG de 1,0 mm de espesor y se compara la chapa NO sin tratar con una chapa con pH 11,5 tratada con Na₂CO₃ y una a un pH de 8,6 tratada con NaHCO₃ (NC pH 11,5 y NC pH 8,6, véase Tabla 1). (Parámetros de las pruebas: Material de la herramienta de punzonado e hilera de trefilado = 1.2510, material de la herramienta pisador = 1.0503, temperatura de la herramienta 25 °C, copa cilíndrica, diámetro = 50 mm, diámetro del disco = 100 mm, proporción de trefilado = 2,0,
- 35 fuerza del pisador = 30 kN, tipo de chapa = DX54D + Z100, espesor de la chapa = 1,0 mm, velocidad de trefilado 10 mm/s). A continuación del tratamiento, las chapas de prueba se lubricaron con 1,1 a 1,3 g/m² de aceite de prelubricación Anticorit PL 3802-39S.
- 40 Sorprendentemente, ambas chapas tratadas NC con pH 11,5 y NC pH 8,6 requieren una fuerza máxima de ahuecamiento significativamente reducida en comparación con la chapa NO sin tratar, y a un pH 8,6 la chapa tratada NC presenta resultados incluso mejores con un pH 8,6 que a un pH 11,5 la chapa tratada NC con un pH 11,5, lo que da como resultado que a un pH 8,6, se produce la formación de hidrocincita Zn₅[(OH)₆(CO₃)₂], que se prefiere desde el punto de vista termodinámico por ser tribológicamente eficaz, mientras que a un pH 11,5 tiene lugar la formación del óxido de zinc e hidróxido, que son menos eficaces.
- 45 Sorprendentemente, se ha visto además que la capa de conversión es compatible con un proceso de fabricación posterior de carrocerías en bruto para automóviles: En la práctica, la protección temporal anticorrosión de la chapa de acero es indispensable para el almacenamiento y el transporte de bobinas de acero, así como de piezas prensadas aún sin pintar. Esto se logra normalmente mediante la aplicación de aceites anticorrosivos o prelubricantes o lubricantes cerosos de fusión en caliente en el laminador. La prueba de las propiedades de protección anticorrosión se puede llevar a cabo a modo de ejemplo mediante una prueba de clima de agua condensada, como se describe en la especificación de prueba VDA 230-213.
- 50 Para la prueba de clima de agua condensada, se pretrataron cinco chapas según la Tabla 1 (NO, NC, KC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂), se lubricaron con 1,1 a 1,3 g/m² de Anticorit PL 3802-39 S y se expusieron a una atmósfera corrosiva según VDA 230-213 (5.4.8) durante 30 ciclos. De esta manera se ha demostrado que el efecto protector de las chapas tratadas (NC, KC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) corresponde al efecto de las chapas de referencia que solo se habían lubricado y no tenían capa de conversión (NO). El aceite de prelubricación Anticorit PL 3802-39 S utilizado para la lubricación se ha utilizado durante años para la lubricación de bobinas en la
- 60 industria automotriz y del acero alemana. Por lo tanto, se puede suponer que las capas de conversión son adecuadas para la protección temporal anticorrosión de bobinas y piezas prensadas.
- Además, una buena adherencia de los adhesivos utilizados es esencial para las carrocerías en bruto de automóviles. La compatibilidad de la capa de conversión con este tipo de adhesivos estructurales utilizados en la carrocería en
- 65 bruto se puede investigar a modo de ejemplo con una prueba de cordón adhesivo. Esta consiste en aplicar una hebra (cordón) de adhesivo aún líquido a la chapa de prueba pretratada y lubricada con 2,8 a 3,2 g/m² de Anticorit PL 3802-

39 S y fraguada posteriormente por medios térmicos. Una vez que se enfría, el cordón adhesivo se despegó mecánicamente y se examinaron las superficies de la chapa y el cordón despegado. Si en la superficie de metal permanecen restos de adhesivo significa que presenta una buena adhesión entre el adhesivo y el metal. Esta buena adhesión está acompañada por una superficie rugosa y, por lo tanto, blanquecina del cordón adhesivo. Los adhesivos utilizados a modo de ejemplo fueron los productos Betamate™ 1496 F y Betamate™ 1040 de la empresa Dow Automotive.

Se pudo demostrar que las propiedades de adhesión de las chapas de prueba con capa de conversión (NC, KC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) presentan ventajas respecto a aquellos sin este tipo de pretratamiento (NO). En todos los casos se logró un patrón de fractura cohesivo (CF) o aproximadamente cohesivo a la superficie (SCF).

En un experimento adicional, los cordones de adhesivo fraguados sobre las chapas se sometieron a corrosión antes de quitarlas. Para este propósito, se sometió a humedad a modo de ejemplo durante un período de 504 horas a 50 °C y 95 % de humedad relativa. Se vio que el patrón de fractura tras la exposición a la corrosión también es cohesivo (CF) o aproximadamente cohesivo a la superficie (SCF). Estos resultados sugieren la aptitud de las capas de conversión según la invención para los procesos de adhesión en la producción de carrocerías de automóviles.

Antes de lacar las carrocerías de automóviles, es necesario eliminar capas aceitosas y capas que puedan afectar negativamente la adhesión del lacado. Esto se hace mediante una limpieza alcalina acuosa. La eliminación sin dejar restos de este tipo de capas se constata por la impermeabilidad total de la superficie. La prueba de capacidad de eliminación puede consistir, por ejemplo, en la prueba de capacidad de eliminación según VDA 230-213 (5.10).

Se ha constatado que tanto las chapas sin tratar (NO) como con capa de conversión (NC, KC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂), tras la prueba de capacidad de eliminación, presentan la ventaja de ser completamente impermeables al agua. Por lo tanto, se postula que las capas de conversión son aptas para el pretratamiento o lacado de carrocerías de automóviles.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción con ahorro de tiempo de una chapa de acero galvanizado (1) con una capa auxiliar de conformación a base de, al menos, una capa funcional inorgánica (2),

5 **que comprende las etapas de:**

10 - Preparación de una solución acuosa, sin hidruro de silicio (L) o una suspensión a base de, al menos, un proveedor de carbonato o una solución acuosa, sin hidruro de silicio (L) o una suspensión a base de, al menos, un proveedor de carbonato y, al menos, un proveedor de hidróxido, en la que al menos un proveedor de carbonato se selecciona entre bicarbonato de amonio, carbonato de amonio, bicarbonatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos y carboxilatos de metales alcalinos y, al menos, un proveedor de hidróxido se selecciona entre hidróxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinos, hidróxidos de magnesio y óxido de magnesio,

15 en la que una concentración de, al menos, un proveedor de carbonato se sitúa en un rango de 1 a 5 % en peso respecto al peso total de la solución (L) o suspensión,

- ajuste del pH de la solución (L) o suspensión en un rango de 8 a 12,

20 - aplicación de la solución acuosa (L) o la suspensión a, al menos, una cara de la chapa de acero galvanizado (1) y producción de una película húmeda (2') con un espesor predeterminado, que se ajusta en función de la concentración de la solución de tratamiento de 1 a 20 µm.

25 - secado de la película húmeda (2') sin llevar a cabo una etapa de enjuague para obtener un peso de la capa de sustancia seca de 25 a 200 mg/m² de superficie, en el que el peso de la capa de sustancia seca se determina por el espesor de la película húmeda (2') y la concentración, y en la que se obtiene como capa funcional inorgánica (2) una capa de conversión de zinc y sales de zinc (2), que son, al menos parcialmente, carbonatos.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1,

en el que

35 la concentración de, al menos, un proveedor de carbonato se sitúa en un rango de 3 a 5 % en peso respecto al peso total de la solución (L) o suspensión, y/o

el peso de la capa de la sustancia seca de la película húmeda (2') es de 40 a 90 mg/m², y/o

40 - el pH de la solución (L) o la suspensión se ajusta a $9 \pm 0,5$, llegado el caso, mediante la adición de hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,

en el que

45 el metal alcalino es sodio o potasio, y preferentemente, al menos, un proveedor de carbonato es bicarbonato y/o carbonato de sodio y/o potasio, y, al menos, un proveedor de hidróxido es hidróxido de sodio y/o potasio.

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3,

50 **que comprende la etapa de:**

55 - Adición de un sistema de trazadores que se puedan detectar con el análisis de fluorescencia de rayos X para detectar el espesor de la capa mediante análisis de fluorescencia de rayos X durante la preparación de la solución acuosa, sin hidruro de silicio (L) o suspensión, y presente

- fosfato de potasio y/o de sodio o pirofosfato y/o trifosfato de potasio y/o de sodio, o

- bicarbonato de potasio, carbonato de potasio o

60 - sulfato de potasio y/o de sodio, o

65 - silicatos de potasio y/o de sodio, metasilicatos de potasio y/o de sodio o una dispersión de SiO₂ que contiene sodio y/o compuestos de estaño o titanio con una concentración en el rango de 1 a 30 % en peso, preferentemente de 10 a 20 % en peso, y más preferentemente de 15 % en peso respecto al contenido de proveedores de carbonato e hidróxido que presenten.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4,

en el que la aplicación tiene lugar mediante

5 - inmersión

- pulverización sin escurrido o

- pulverización y eliminación con rodillos de compresión sin tracción o

10 - rodado de rodillo de revestimiento (*rollcoater*) o preferentemente mediante dos rodillos de compresión (10) entre los que se hace pasar la chapa de acero galvanizado

(1).

15

6. Procedimiento según la reivindicación 5,

en el que el rodado mediante dos rodillos (10) comprende las etapas de:

20 - rociado de la solución acuosa (L) o la suspensión aplicada en exceso sobre los rodillos de compresión (10) dispuestos a ambos lados de la chapa de acero galvanizado (1), y la posterior recolección y conducción del exceso de solución o suspensión hacia un depósito recolector (13),

25 - ajuste a presión de los rodillos de compresión (10) sobre las superficies de la chapa de acero galvanizado (1) y eliminación de la solución acuosa (L) o la suspensión remanente en las superficies de la chapa de acero galvanizado (1) y

30 - ajuste del espesor de la película húmeda (2') en un rango de 1 a 20 μ m seleccionando la presión de ajuste, la dureza del revestimiento de goma (11) de los rodillos de compresión (10), la velocidad (b) de los rodillos de compresión (10) y la velocidad (a) de la chapa de acero.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6,

que comprende las etapas de:

35 - aplicación de un aceite anticorrosivo y/o un aceite de prelubricación y/o un lubricante seco a la capa de conversión (2) para obtener una capa de aceite lubricante con un gramaje de 0,2 a 3,0 g/m².

40 8. Chapa de acero galvanizado recubierta (1) cuya superficie tiene una capa auxiliar de conformación de, al menos, una capa funcional inorgánica (2),

caracterizada porque

45 la capa funcional inorgánica (2) es una capa de conversión de zinc y sales de zinc que tienen una estructura mineral similar a la hidrocincita que se forma a base de una sustancia seca por el procedimiento según, al menos, una de las reivindicaciones 1 a 7 mediante la aplicación y secado de una película húmeda (2') con un peso de capa de 25 a 200 mg/m² de superficie.

50 9. Chapa de acero galvanizado (1) según la reivindicación 8,

caracterizada porque

la chapa de acero galvanizado (1) es una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente (1).

55 10. Chapa de acero galvanizado (1) según la reivindicación 8 o 9,

caracterizada porque la capa de conversión (2) presenta un sistema de trazadores para detectar el espesor de la capa, que es detectable por análisis de fluorescencia de rayos X y se selecciona entre compuestos de potasio, fósforo, azufre, silicio, estaño o titanio.

60

11. Chapa de acero galvanizado (1) según, al menos, una de las reivindicaciones 8 a 10,

caracterizada porque

65 la capa auxiliar de conformación comprende una capa de aceite lubricante aplicada a la capa de conversión (2), prefiriéndose la capa de aceite lubricante

ES 2 734 456 T3

- comprende un aceite anticorrosivo y/o un aceite de prelubricación y/o un lubricante seco, y

- presenta un gramaje de 0,2 a 3,0 g/m², preferentemente de 1,0 a 1,5 g/m².

5

12. Uso de una chapa de acero galvanizado recubierta (1) según, al menos, una de las reivindicaciones 8 a 11 para producir componentes de vehículo a motor realizando al menos una etapa de conformación.

Fig. 1

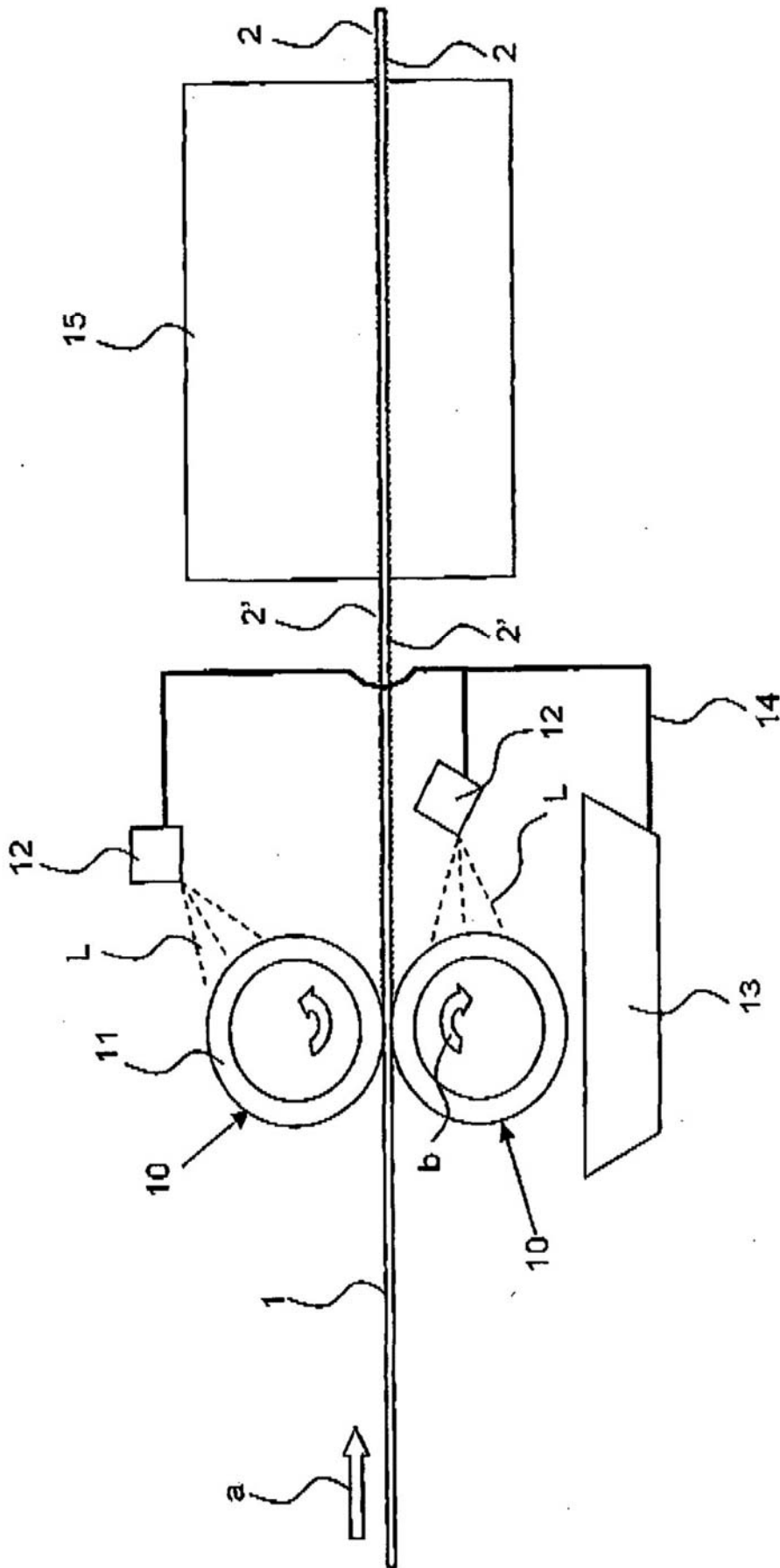


Fig. 2

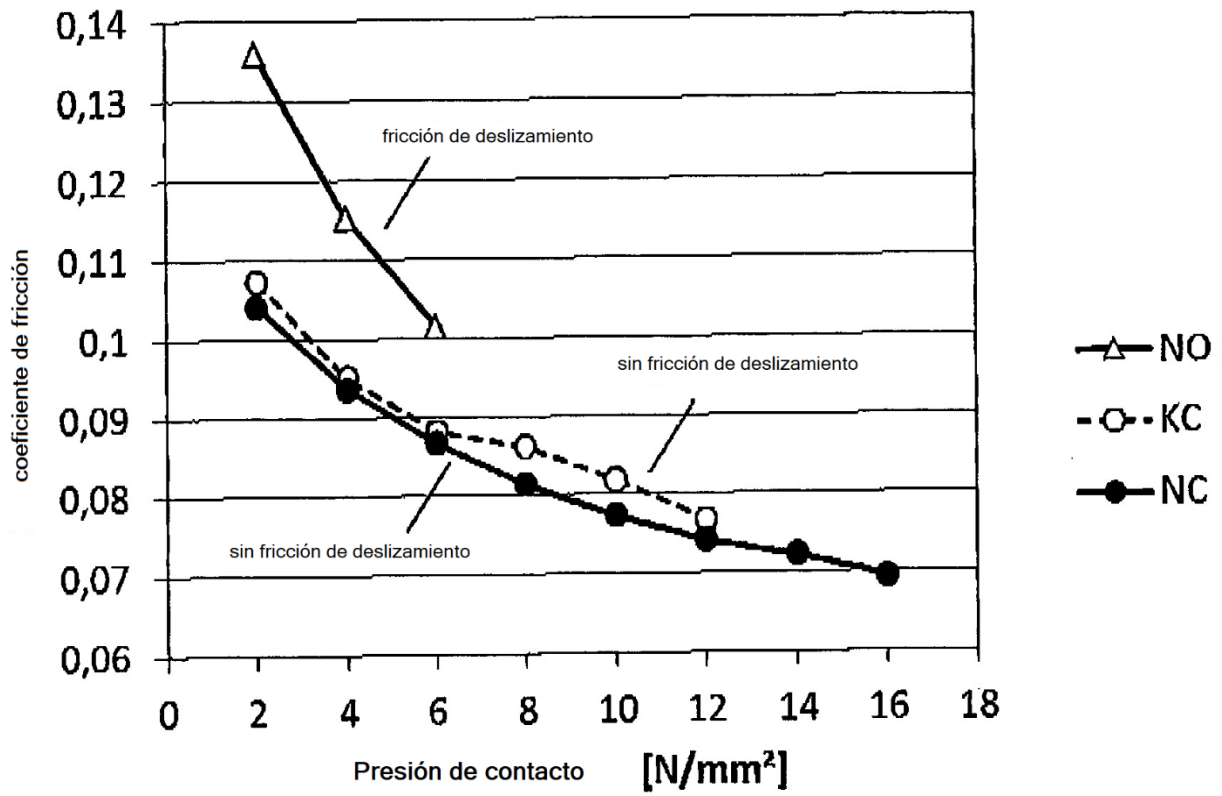


Fig. 3

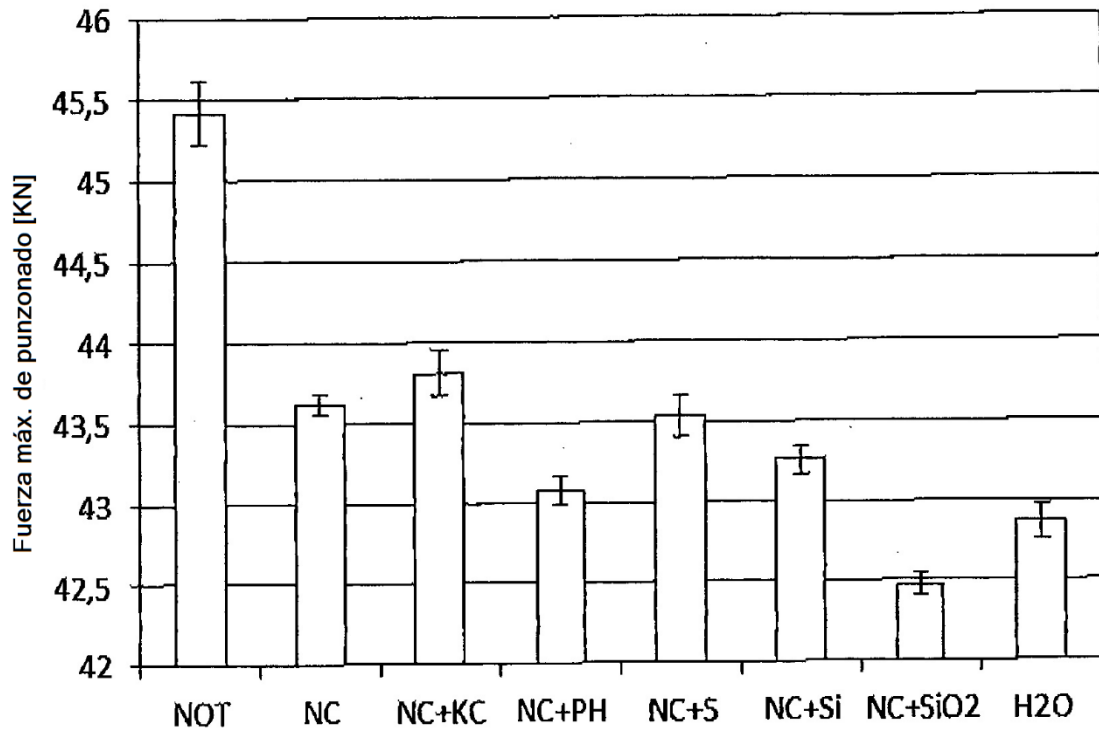


Fig. 4

