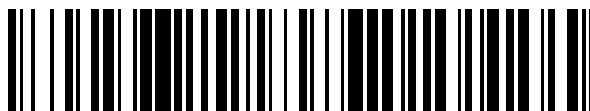


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 399**

51 Int. Cl.:

C23C 2/26 (2006.01)

C23C 2/06 (2006.01)

C23G 1/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2014 PCT/EP2014/053102**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14125117**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2014 E 14705338 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2956563**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una chapa con revestimiento de ZnMg o ZnAlMg que comprende la aplicación de una solución básica de un agente complejante de iones de magnesio**

30 Prioridad:
18.02.2013 WO PCT/FR2013/050332

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.01.2020

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

72 Inventor/es:
**ALLÉLY, CHRISTIAN;
MACHADO AMORIM, TIAGO y
COFFIGNY, ASTRID**

74 Agente/Representante:
SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 739 399 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 de preparación de una chapa con revestimiento de ZnMg o ZnAlMg que comprende la aplicación de una solución básica de un agente complejante de iones de magnesio

5

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una chapa que comprende un sustrato que tiene dos caras, de las cuales al menos una está revestida por un revestimiento metálico que comprende magnesio (Mg), y opcionalmente aluminio (Al), siendo el resto zinc (Zn), las impurezas inevitables y opcionalmente uno o varios elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni o Bi y a su procedimiento de preparación.

10

[0002] Estas planchas están destinadas, por ejemplo, al sector automovilístico, al sector electrodoméstico o a la construcción.

15

[0003] Pueden pintarse para su uso, en particular en una etapa temprana de su producción. Se habla, por lo tanto, de chapas «prelacadas», las cuales están especialmente destinadas al sector electrodoméstico o a la construcción.

20

[0004] En el caso de las chapas prelacadas, dado que todo el procedimiento de producción de dichas chapas lo lleva a cabo el fabricante de acero, se reducen los costes y las limitaciones asociadas a la pintura para los usuarios.

[0005] Los revestimientos metálicos que comprenden principalmente zinc se utilizan tradicionalmente por su buena protección contra la corrosión.

25

[0006] La adición de magnesio al revestimiento aumenta claramente la resistencia a la corrosión de estos revestimientos, lo que puede permitir reducir su espesor o aumentar la garantía de protección contra la corrosión a lo largo del tiempo. Además, la adición de aluminio (típicamente del orden del 0,1 % en peso) a un revestimiento a base de zinc y magnesio permite mejorar también la resistencia a la corrosión y hace que la chapa revestida sea más fácil de moldear. Asimismo, actualmente, los revestimientos metálicos que comprenden principalmente zinc compiten con los revestimientos que comprenden zinc, magnesio y opcionalmente aluminio.

30

[0007] Los revestimientos metálicos que comprenden zinc y magnesio se denominarán en su conjunto en el presente documento con el término de revestimientos de zinc-magnesio o ZnMg, y los que comprenden zinc, magnesio y aluminio se denominarán en su conjunto en el presente documento con el término de revestimientos de zinc-aluminio-magnesio o ZnAlMg.

35

[0008] La solicitud de patente europea EP 1 857 567 describe un procedimiento para la preparación de una chapa de acero recubierto por inmersión en caliente de una aleación de ZnMgAlFe y luego un revestimiento orgánico, que comprende las etapas para proporcionar una chapa de acero, sumergirla en caliente para formar un revestimiento resistente a la corrosión basado en una aleación de ZnMgAlFe, enfriarla y luego aplicar un revestimiento orgánico.

40

[0009] Antes de su uso, las chapas revestidas se someten generalmente a diversos tratamientos superficiales.

[0010] Para evitar que las chapas revestidas se corroan durante su almacenamiento, se aplica generalmente una película de grasa o aceite en su superficie. Antes de utilizar las chapas revestidas y tratarlas en la superficie, las chapas son generalmente desengrasadas, habitualmente mediante la aplicación de una solución básica. Esta etapa de desengrase se realiza generalmente independientemente del tratamiento posterior de la superficie.

45

[0011] Se conocen por la bibliografía varios tratamientos superficiales de chapas revestidas. Sus funciones son proteger las chapas revestidas de la corrosión y/o mejorar sus propiedades, en particular la adherencia de revestimientos orgánicos finos (ROF) (en inglés, «thin organic coating TOC», pintura, laca y/o adhesivo sobre las chapas revestidas. Los tratamientos superficiales más comunes son los siguientes:

50

- la oxidación alcalina, donde se aplica una solución de tratamiento compuesta de una mezcla de iones metálicos, generalmente cobalto, típicamente Fe/Co o Co/Ni. El principio de este tratamiento es realizar un ligero decapado de la superficie atacando los óxidos superficiales del aluminio y del zinc, seguido de la deposición de los óxidos amorfos.

55

[0012] Por ejemplo, la solicitud de patente japonesa JP 2002/097559 describe una chapa de acero revestida con una aleación de ZnAlMg recubierta con una película negra que comprende cobalto, zinc, aluminio, magnesio y oxígeno; obteniéndose la chapa al aplicar sobre una chapa recubierta dicha aleación, una solución acuosa básica que comprende un ácido orgánico, sulfato de amonio e iones de cobalto.

60

- el tratamiento de conversión química, por ejemplo, mediante fosfatado o cromado. Este tratamiento se realiza siempre a pH ácido para permitir que parte del zinc se disuelva en la superficie en iones Zn^{2+} capaces de

65

reaccionar con la solución de conversión (típicamente un ácido carboxílico como el ácido oxálico para un cromado o el ácido fosfórico para un fosfatado) para formar una capa protectora sobre el revestimiento (por ejemplo, de oxalato de zinc o fosfatos).

5 **[0013]** Por ejemplo, la solicitud de patente europea EP 2 458 031 describe un procedimiento de tratamiento de una superficie metálica con una solución de tratamiento por conversión química para mejorar su resistencia a la corrosión y la capacidad de adherencia de los revestimientos, comprendiendo dicha solución:

- 10
- (A) un compuesto a base de titanio o circonio soluble en agua, y
 - B) un compuesto orgánico que comprende de 2 a 3 grupos funcionales, en particular la glicina, como agente estabilizador del compuesto (A),

y estando su pH comprendido entre 2,0 y 6,5. No se recomienda un pH más alto porque la eliminación de óxidos de la superficie metálica sería, por lo tanto, una desventaja y la resistencia a la corrosión se reduciría.

- 15
- la cataforesis («e-coat» en inglés) que permite depositar partículas de pintura en la superficie de la chapa revestida.

20 **[0014]** Además, la solicitud de patente japonesa JP 2009/191317 describe un procedimiento de preparación de una chapa que es fácil de desengrasar, que comprende las etapas de laminar una chapa obtenida por inmersión en caliente, por ejemplo, una chapa revestida con una aleación de ZnAlMg, ponerla en contacto con una solución acuosa que comprende pirofosfato de pH 6 a 12, secarla y, opcionalmente, aplicar un aceite.

25 **[0015]** Sin embargo, se ha observado que, a pesar de estos tratamientos superficiales, los revestimientos de Zn-Mg o Zn-Al-Mg no siempre son suficientemente resistentes a la corrosión y/o que los revestimientos orgánicos delgados o pinturas que cubren los revestimientos de Zn-Mg o Zn-Al-Mg se deterioran, en particular por la aparición de ampollas («blistering» en inglés).

30 **[0016]** Por lo tanto, es necesario mejorar:

- la resistencia a la corrosión de chapas revestidas con Zn-Mg o Zn-Al-Mg, y/o
- la adherencia de revestimientos orgánicos finos, pinturas, lacas y/o adhesivos sobre estas chapas revestidas con Zn-Mg o Zn-Al-Mg.

35 **[0017]** A estos efectos, la invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1.

[0018] El procedimiento puede asimismo comprender las características de las reivindicaciones 2 a 14, tomadas aisladamente o en combinación.

40 **[0019]** La solicitud también describe una chapa que tiene dos caras 5, de las cuales al menos una está revestida con un revestimiento metálico 7 que comprende entre el 0,1 y el 10 % en peso de Mg y, opcionalmente, entre el 0,1 y el 20 % en peso de Al, siendo el resto Zn, impurezas inevitables y, opcionalmente, uno o varios elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni o Bi, capaces de ser obtenidos mediante este procedimiento.

45 **[0020]** A continuación, se va a ilustrar la invención con ejemplos dados a título indicativo y no limitativo, y en referencia a las figuras anexas donde:

- 50
- la figura 1 es una vista esquemática transversal que ilustra la estructura de una chapa preparada mediante el procedimiento según la invención,
 - las figuras 2 y 3 muestran resultados de análisis por espectroscopia XPS de las superficies exteriores de los revestimientos metálicos.

55 **[0021]** La chapa 1 de la figura 1 comprende un sustrato 3 de acero recubierto sobre cada una de sus dos caras 5 con un revestimiento metálico 7. Los revestimientos 7 están recubiertos respectivamente con una película superior de pintura 9 y una película inferior de pintura 11. Dado que la chapa preparada mediante el procedimiento según la invención no está necesariamente recubierta con pintura, no sería posible apartarse del ámbito de la invención si la película superior de pintura 9 y/o la película inferior de pintura 11 no estuviesen presentes (variantes no mostradas).

60 **[0022]** Se observará que los espesores relativos del sustrato 3 y de las diferentes capas que lo recubren no se han indicado en la figura 1 para facilitar la representación.

[0023] Los revestimientos 7 presentes en las dos caras 5 son análogos y a continuación se describirá uno solo en detalle. De manera alternativa (no se muestra), sólo una de las caras 5 tiene un revestimiento 7.

65

- 5 **[0024]** El revestimiento metálico 7 comprende entre el 0,1 y el 10 % en peso, típicamente entre el 0,3 y el 10 % en peso, en particular entre el 0,3 y el 4 % en peso de magnesio. Por debajo del 0,1 % en peso de Mg, la chapa revestida no es suficientemente resistente a la corrosión y por encima del 10 % en peso de Mg, el revestimiento de ZnMg o ZnMgAl se oxida demasiado y no se puede utilizar.
- 10 **[0025]** A efectos de la presente solicitud, cuando un orden numérico se describe como situado entre un límite inferior y un límite superior, se da por supuesto que se incluyen dichos límites. Por ejemplo, se incluye un revestimiento que comprende 0,1 % o 10 % en peso de magnesio cuando se utiliza la expresión «El revestimiento metálico 7 comprende entre 0,1 y 10 % en peso de magnesio».
- 15 **[0026]** En una realización, el revestimiento metálico 7 comprende aluminio, típicamente entre el 0,5 y el 11 % en peso, en particular entre el 0,7 y el 6 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 6 % en peso de aluminio. Típicamente, la proporción másica entre el magnesio y el aluminio en el revestimiento metálico 7 es estrictamente inferior o igual a 1, preferentemente estrictamente inferior a 1 y más preferentemente estrictamente inferior a 0,9.
- 20 **[0027]** Las impurezas inevitables y los elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni o Bi presentes en el revestimiento metálico 7 se deben a la contaminación del baño utilizado durante la inmersión en caliente. El contenido en peso de cada elemento adicional es inferior al 0,3 %.
- 25 **[0028]** El revestimiento 7 tiene generalmente un espesor inferior o igual a 25 µm y está diseñado, de manera clásica, para proteger el sustrato 3 de la corrosión. Las realizaciones descritas anteriormente para el revestimiento 7 son, por supuesto, aplicables.
- [0029]** Las películas de pintura 9 y 11 son, por ejemplo, a base de polímeros. Estos polímeros pueden ser poliésteres o derivados halogenados de polímeros vinílicos como plastisoles, PVDF, etc. Las películas 9 y 11 tienen típicamente espesores comprendidos entre 1 y 200 µm.
- [0030]** Para realizar la chapa 1, se puede proceder de la siguiente manera, por ejemplo.
- 30 **[0031]** La instalación utilizada puede comprender una sola y única línea o, por ejemplo, dos líneas diferentes para realizar el revestimiento metálico y la pintura, respectivamente, cuando esta se lleva a cabo. En el caso de que se utilicen dos líneas diferentes, estas pueden estar situadas en el mismo lugar o en lugares diferentes. En la descripción siguiente, se da un ejemplo de una variante donde se utilizan dos líneas diferentes.
- 35 **[0032]** En una primera línea de realización de revestimiento metálico 7, se utiliza un sustrato 3 obtenido, por ejemplo, mediante laminación en caliente y luego en frío. El sustrato 3 está en forma de una banda que se hace desplazar en un baño para depositar el revestimiento 7 por inmersión en caliente.
- 40 **[0033]** El baño es un baño de zinc fundido que contiene magnesio y opcionalmente, aluminio. El baño también puede contener hasta un 0,3 % en peso de elementos opcionales adicionales tales como Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr o Bi. Estos diferentes elementos adicionales pueden permitir, entre otros, mejorar la ductilidad o la adhesión del revestimiento 7 al sustrato 3. El experto en la materia que conoce sus efectos sobre las características del revestimiento 7 sabrá emplearlos en función del objetivo complementario buscado. El baño también puede contener elementos residuales provenientes de los lingotes de alimentación o como resultado del paso del sustrato 3 al baño, lo que causa impurezas inevitables en el revestimiento 7.
- 45 **[0034]** Después del depósito del revestimiento 7, el sustrato 3, por ejemplo, se expande mediante boquillas que proyectan un gas a uno y otro lado del sustrato 3.
- 50 **[0035]** Seguidamente, el revestimiento 7 se deja enfriar de forma controlada para que se solidifique. El enfriamiento controlado del revestimiento 7 se proporciona a una velocidad preferentemente superior o igual a 15 °C/s entre el comienzo de la solidificación (es decir, cuando el revestimiento 7 cae justo por debajo de la temperatura del liquidus) y el final de la solidificación (es decir, cuando el revestimiento 7 alcanza la temperatura del solidus).
- 55 **[0036]** El enfriamiento controlado del o de cada revestimiento 7 se asegura a una velocidad preferentemente superior a 10 °C/s o incluso superior a 20 °C/s.
- 60 **[0037]** Como alternativa, el centrifugado puede adaptarse para extraer el revestimiento 7 aplicado en una cara 5, de modo que sólo una de las caras 5 de la chapa 1 se revista finalmente con un revestimiento 7.
- [0038]** La banda así tratada puede ser sometida seguidamente a una etapa llamada de *skin-pass* que le permite endurecerse y darle una rugosidad que facilite su posterior conformación.
- 65 **[0039]** Generalmente, se aplica una película de grasa o aceite al revestimiento 7 con el fin de protegerlo contra la corrosión.

[0040] Opcionalmente, la banda puede enrollarse antes de almacenarse o enviarse a otra línea de tratamiento superficial y opcionalmente, a una línea de prelacado.

5 **[0041]** Las superficies exteriores 15 del revestimiento 7 se someten aquí normalmente a una etapa de desengrase, generalmente mediante la aplicación de una solución acuosa básica.

[0042] Simultáneamente o después de esta etapa de desengrase, las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7 se someten a una etapa de tratamiento superficial que consiste en aplicarles una solución acuosa con un pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5, que comprenda un agente complejante de iones de magnesio cuya constante de disociación pKd de la reacción de complejación con el magnesio sea igual o superior a 2.

[0043] El pH de la solución acuosa que comprende el agente complejante de iones de magnesio aplicado es 15 básico. Sin embargo, la etapa de desengrase de las superficies exteriores 15 del revestimiento 7 consiste generalmente en aplicarles una solución acuosa básica. Asimismo, las etapas de desengrase y de aplicación de la solución acuosa con un pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5, que comprende un agente complejante de iones de magnesio, pueden llevarse a cabo simultáneamente. Para implementar el procedimiento según la invención en los procedimientos de tratamiento superficial existentes, es suficiente en este 20 caso añadir un agente complejante de iones de magnesio cuya constante de disociación pKd de la reacción de complejación con el magnesio sea superior o igual a 2 en la solución básica utilizada para el desengrase. Por lo tanto, el procedimiento según la invención puede implementarse fácilmente en líneas de tratamiento superficial existentes, sin la necesidad de modificar estas líneas mediante la adición de etapas y recipientes de solución de tratamiento, lo cual es una ventaja económica. En efecto, añadir una etapa de aplicación de una solución de tratamiento (normalmente 25 seguida de un enjuague) es muy costoso porque, durante la producción industrial, es necesario modificar toda la cadena de tratamiento superficial de las chapas, y cualquier modificación de esta cadena requiere probar la resistencia a la corrosión de las chapas revestidas obtenidas al final de la cadena en el tiempo. Es necesario esperar a los resultados de estas pruebas (generalmente meses) para poder utilizar la cadena de tratamiento superficial de forma industrial. Es por tanto particularmente ventajoso que las etapas de desengrase y de aplicación de la solución acuosa 30 con pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5, que comprende un agente complejante de iones de magnesio cuya constante de disociación de la reacción de complejación con el magnesio es superior o igual a 2 puedan realizarse simultáneamente.

[0044] La solución acuosa con pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5, comprende 35 un agente complejante de iones de magnesio cuya constante de disociación pKd de la reacción de complejación de dicho agente con el magnesio es superior o igual a 2, en particular superior o igual a 3.

[0045] La formación de un complejo a partir de iones de magnesio y de un agente de complejación L se escribe:



donde x cationes de magnesio son secuestrados por y agentes de complejación de carga u- para formar el complejo $[\text{Mg}_x(\text{L})_y]^{2-yu+}$.

A esta reacción se asocia una constante de formación Kf que se escribe:

45
$$K_f = [\text{Mg}_x(\text{L})_y] / [\text{Mg}]^x [\text{L}]^y,$$

y una constante de disociación Kd que se escribe:

50
$$K_d = 1/K_f.$$

A Kd, se asocia un pKd = -log (Kd). Cuanto más grande es el pKd, más estable es el complejo formado. Los valores de pKd de la presente solicitud son para soluciones acuosas cuya temperatura es de 20 o 25 °C y cuya fuerza iónica es de 0,1 mol/L a 0,5 mol/L. Cuando varios agentes de complejación L pueden unirse al ion de magnesio (cuando y/x 55 > 2), el valor de pKd en el sentido de la solicitud es para un solo agente de complejación L complejado al ion de magnesio (el valor de pKd generalmente aumenta con el número de agentes de complejación L complejados al ion de magnesio). Para los agentes de complejación L que poseen propiedades ácido-básicas ($\text{HL} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{L}^-$), pueden existir varias formas de complejos con iones de magnesio (por ejemplo, MgHL y MgL). A efectos de la presente solicitud, los valores de pKd corresponden a los asociados con el complejo [agente de complejación básico / ion de magnesio] (es decir, MgL), y no al complejo [agente de complejación ácido / ion de magnesio] (por ejemplo, MgHL). Al respecto, a un pH de 7 a 13 de la solución acuosa implementada en el procedimiento según la invención, el agente de complejación está generalmente en forma básica, y el complejo [agente de complejación en forma ácida / ion de magnesio], por lo tanto, generalmente no existe. Los datos de pKd para agentes complejantes que se proporcionan a continuación

proceden de la obra de A. Ringbom, «Les complexes en chimie analytique» Dunod - París, 1967.

[0046] El agente complejante de iones de magnesio se selecciona típicamente de entre glicina (pKd = 3,1), ácido pirofosfórico (pKd = 5,7), ácido trifosfórico (pKd = 5,7), ácido cítrico (pKd = 2,8), ácido oxálico (pKd = 2,4), ácido diaminociclohexano tetracético (DCTA) (pKd = 10,3), ácido dietilentríamina pentaacético (DTPA) (pKd = 9,3), ácido etilendiaminotetracético (EDTA) (pKd = 8,7) y ácido nitrilotriacético (NTA) (pKd = 5,4), en forma neutra o salina, y una mezcla de los mismos, en particular seleccionado de entre glicina, ácido pirofosfórico, ácido diaminociclohexano tetraacético, ácido dietilentríamina pentaacético, ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, en forma neutra o salina, y una mezcla de los mismos, típicamente seleccionado de entre glicina, ácido diaminociclohexano tetraacético, ácido dietilentríamina pentaacético, ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, en forma neutra o salina, y una mezcla de los mismos, en particular seleccionado de entre glicina y ácido pirofosfórico, en forma neutra o salina, y una mezcla de los mismos, por ejemplo, la glicina o una de sus sales.

[0047] La solución acuosa con pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5, comprende generalmente de 1 a 300 g/L, en particular de 5 g/L a 300 g/L, típicamente de 10 g/L a 300 g/L, por ejemplo, de 10 a 20 g/L de agente complejante de iones de magnesio.

[0048] La solución acuosa que comprende un agente complejante de iones de magnesio implementada en el procedimiento es básica (pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5). Su pH es preferentemente superior a 9, por ejemplo, de 9 a 11 o incluso de 9 a 10.

[0049] En el procedimiento según la invención, la solución acuosa con pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5, que comprende un agente complejante de iones de magnesio puede aplicarse a una temperatura comprendida entre 20 y 70 °C. El tiempo de aplicación de la solución acuosa puede estar entre 0,5 s y 40 s, preferentemente entre 2 s y 20 s.

[0050] La solución acuosa con pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5, que comprende un agente complejante de iones de magnesio generalmente comprende pocos iones metálicos, en particular pocos iones de cobalto. Típicamente, la solución acuosa comprende menos de 0,1 g/L, en particular menos de 0,05 g/L, por ejemplo, menos de 0,01 g/L de iones de cobalto. Preferentemente, la solución acuosa está libre de iones de cobalto. Típicamente, la solución acuosa está libre de iones metálicos. La solución acuosa básica está generalmente libre de agentes oxidantes.

[0051] La solución con pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5, que comprende un agente complejante de iones de magnesio puede aplicarse por inmersión, pulverización o cualquier otro sistema. La temperatura de la solución puede, por ejemplo, ser la temperatura ambiente o cualquier otra temperatura y se pueden utilizar etapas posteriores de enjuagado y/o de secado.

[0052] Esta etapa de aplicación de la solución básica que comprende un agente complejante de iones de magnesio puede intervenir en la línea de deposición 7 o en la línea de prelacado.

[0053] Por «aplicación en las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7 de una solución acuosa con un pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5 que comprende un agente complejante de iones de magnesio», se entiende que la solución acuosa con un pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5, que comprende un agente complejante de iones de magnesio, entra en contacto con las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7. Por lo tanto, se infiere que las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7 no están recubiertas con una capa intermedia (una película, un revestimiento o una solución) que impida que la solución acuosa con un pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5, que comprende un agente complejante de iones de magnesio entre en contacto con las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7.

[0054] A este respecto, el procedimiento puede comprender (o estar exento de) una o varias etapas de tratamiento superficial distintas de la aplicación de una solución acuosa con un pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5, que comprende un agente complejante de iones de magnesio (por ejemplo, un tratamiento superficial por oxidación alcalina, un tratamiento de conversión química y/o un tratamiento por cataforesis). Cuando esta(s) etapa(s) de tratamiento superficial conduce(n) a la formación de una capa sobre el revestimiento 7, esta(s) otra(s) etapa(s) de tratamiento superficial se lleva(n) a cabo simultáneamente o después de la etapa de aplicación de una solución acuosa con un pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5 que comprende un agente complejante de iones de magnesio en el revestimiento 7, de forma que no haya una capa intermedia entre las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7 y la solución acuosa con un pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5, que comprende un agente complejante de iones de magnesio.

[0055] Las etapas opcionales de desengrase y de tratamiento superficial mencionadas anteriormente pueden comprender otras subetapas de enjuague, secado, etc.

65

[0056] La aplicación de la solución básica que comprende un agente complejante de iones de magnesio puede mejorarse aplicando las fuerzas mecánicas adecuadas a las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7.

[0057] Dichas fuerzas mecánicas pueden ser aplicadas mediante una aplanadora, un laminador, por ejemplo, de *skin pass*, dispositivos de cepillado, de granallado, etc.

[0058] Estas fuerzas mecánicas pueden tener la función de alterar las capas de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio. Así, los dispositivos de cepillado y de granallado pueden eliminar parte o la totalidad de estas capas.

10

[0059] Asimismo, una aplanadora o un laminador pueden ajustarse para deformar la chapa que la atraviesa lo suficiente como para crear fisuras en las capas de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio.

[0060] Las fuerzas mecánicas se aplicarán preferentemente antes de la solución básica que comprende el agente complejante de iones de magnesio o cuando esta está presente en las superficies exteriores 15 para promover la acción de la solución básica que comprende el agente complejante de iones de magnesio.

[0061] La solución básica que comprende el agente complejante de iones de magnesio se puede aplicar, por lo tanto, en la aplanadora o en el laminador, por ejemplo, como solución de laminación.

20

[0062] La pintura, si se lleva a cabo, puede realizarse, por ejemplo, aplicando dos capas sucesivas de pintura, a saber, una capa de imprimación y una capa de acabado, como suele ser el caso de la película superior 9 o aplicando una sola capa de pintura, como suele ser el caso de la película inferior 11. En algunas variantes se puede utilizar otro número de capas.

25

[0063] Las capas de pintura se aplican, por ejemplo, con barnizadores de rodillos.

[0064] Cada aplicación de capa de pintura es seguida generalmente de una etapa de cocción en el horno.

[0065] La chapa resultante 1 puede ser rebobinada antes de ser cortada, opcionalmente moldeada y ensamblada con otras chapas 1 u otros elementos por los usuarios.

[0066] La invención está basada en el descubrimiento inesperado de que la aplicación a las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7 obtenido por inmersión en caliente de una solución acuosa con un pH de 7 a 13, en particular de 7 a 12,5, preferentemente de 7 a 11,5 que comprende un agente complejante de iones de magnesio cuya constante de disociación pKd de la reacción de complejación con el magnesio sea superior o igual a 2 mejora la resistencia a la corrosión y/o la adherencia de revestimientos orgánicos finos, pinturas, lacas y/o adhesivos a las chapas revestidas obtenidas, en particular limitando o incluso eliminando el fenómeno de formación de ampollas en las películas de pintura 9 y 11 cuando la chapa 1 esté expuesta a un entorno corrosivo.

40

[0067] Sin querer vincularse a determinadas teorías, parecería que:

- los óxidos y/o hidróxidos de magnesio presentes en la superficie del revestimiento de Zn-Mg o Zn-Al-Mg podrían ser capaces de provocar la corrosión y/o la aparición del fenómeno de formación de ampollas antes mencionado, y
- la aplicación sobre las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7 de la solución acuosa básica que comprende un agente complejante de iones de magnesio cuya constante de disociación pKd de la reacción de complejación con el magnesio sea superior o igual a 2 permite eliminar, al menos parcialmente, los óxidos y/o hidróxidos de magnesio presentes en las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7.

50

[0068] El óxido de magnesio o hidróxido de magnesio se refiere en este caso a moléculas del tipo Mg_xO_y o moléculas del tipo $Mg_x(OH)_y$, o una mezcla de estos dos tipos de moléculas.

[0069] Los análisis por espectroscopia XPS (X ray Photoemission Spectroscopy) de las superficies exteriores 15 del revestimiento 7 han mostrado la presencia preponderante de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio, incluso cuando el revestimiento 7 comprende aluminio con contenidos en aluminio y en magnesio similares. Sin embargo, en los revestimientos habituales que comprenden esencialmente zinc y aluminio en baja proporción, las superficies exteriores de los revestimientos metálicos están recubiertas de una capa de óxido de aluminio, a pesar de un contenido en aluminio muy bajo. Para contenidos similares en magnesio y en aluminio, cabría esperar encontrar por tanto óxido de aluminio de manera preponderante.

60

[0070] La espectroscopia XPS también se ha empleado para medir el espesor de las capas de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio presentes en las superficies exteriores 15 antes de su pintura. Resulta que estas capas tienen un espesor de unos pocos nm.

65

- [0071]** Se observará que estos análisis por espectroscopia XPS se realizaron en muestras de chapas 1 que no habían sido sometidas a entornos corrosivos. La formación de las capas de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio está vinculada por tanto al depósito del revestimiento 7.
- 5 **[0072]** Las figuras 2 y 3 ilustran respectivamente los espectros de los elementos para los niveles de energía C1s (curva 17), O1s (curva 19), Mg1s (curva 21), Al2p (curva 23) y Zn2p3 (curva 25) durante un análisis por espectroscopia XPS. Los porcentajes atómicos correspondientes se reflejan en la ordenada y la profundidad del análisis en la abscisa.
- 10 **[0073]** La muestra analizada en la figura 2 corresponde a un revestimiento 7 que comprende un 3,7 % en peso de aluminio y un 3 % en peso de magnesio y está sometido a una etapa clásica de *skin-pass* mientras que la muestra de la figura 3 no ha sido sometida a una tal etapa.
- [0074]** Sobre estas dos muestras, se puede estimar según los análisis por espectroscopia XPS que el espesor de las capas de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio es de aproximadamente 5 nm.
- 15 **[0075]** Se observa entonces que estas capas de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio no se retiran con las etapas de *skin-pass* clásicas, ni tampoco con los tratamientos superficiales clásicos.
- 20 **[0076]** No sólo la supuesta influencia nociva de los óxidos y/o hidróxidos de magnesio en la corrosión y/o la adherencia de ROF, pintura, laca y/o adhesivo, sino también su eliminación al menos parcial mediante la aplicación de una solución acuosa básica que comprende un agente complejante de iones de magnesio sorprende al experto en la materia.
- 25 **[0077]** Este último espera, en efecto, que los óxidos de zinc y aluminio (para un revestimiento de ZnAlMg) presentes en la superficie se eliminen en condiciones básicas, pero no los óxidos de magnesio. En efecto, los óxidos y/o hidróxidos de magnesio no se disuelven (o se disuelven muy poco) en condiciones básicas, a diferencia de los óxidos de zinc o de aluminio.
- 30 **[0078]** El uso de un agente complejante de iones de magnesio para este propósito también parece sorprendente.
- [0079]** La norma ISO 8407:2009 describe que el tratamiento químico con una solución acuosa de glicina a 250 g/L (que tiene un pH de 6,2) permite eliminar los productos de corrosión del zinc y sus aleaciones. Sin embargo, en esta norma, el tratamiento químico recomendado para eliminar los productos de corrosión del magnesio y sus aleaciones es una composición acuosa que comprende CrO₃, AgNO₃ y [Ba(NO₃)₂], que por lo tanto, está libre de agentes complejantes de iones de magnesio. Por lo tanto, la norma ISO 8407:2009 no recomienda utilizar una solución de glicina (especialmente en condiciones básicas) para eliminar los óxidos de magnesio.
- 35 **[0080]** Para el conocimiento de los inventores, el estado de la técnica no describe ni sugiere el uso de una solución básica que comprenda un agente complejante de iones de magnesio para eliminar los óxidos y/o hidróxidos de magnesio de una chapa revestida de Zn-Mg o Zn-Al-Mg.
- [0081]** Sin querer vincularse a una teoría particular, aunque en condiciones básicas, el equilibrio de la reacción de solubilización de los hidróxidos y/u óxidos de magnesio para formar iones de magnesio se desplaza fuertemente hacia los hidróxidos y/u óxidos de magnesio, parecería que el agente complejante de iones de magnesio cuyo pKd es superior o igual a 2 permite desplazar este equilibrio hacia la formación del complejo, disolviendo así los óxidos y/o hidróxidos de magnesio. La eliminación de estos óxidos y/o hidróxidos de magnesio y, por lo tanto, la mejora de la resistencia a la corrosión y/o la adherencia de revestimientos orgánicos finos, pinturas, lacas y/o adhesivos a las chapas revestidas, sería menos eficaz cuando se utilizan agentes complejantes con pKd inferior a 2 o se utiliza una solución acuosa con un pH superior a 13. A este respecto, un rango de pH de 9 a 10 sería óptimo para eliminar los óxidos y/o hidróxidos de magnesio.
- 40 **[0082]** Las muestras de las chapas 1 se prepararon mediante el procedimiento según la invención, es decir, con una etapa de aplicación de una solución acuosa con un pH de 7 a 13 que comprende, como agente complejante de iones de magnesio, glicina y, como agente desengrasante, Gardoclean S5117 comercializado por la empresa Chemetall para tiempos de inmersión de 20 s a una temperatura de 50 °C bajo las condiciones mencionadas en la tabla siguiente sobre las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7 de Magnelis® de 10 µm de espesor. Las superficies obtenidas se analizaron por espectroscopia óptica de descarga luminiscente «EDL» (en inglés, «Glow Discharge Optical Emission Spectrometry» GDOES) en un dispositivo LECO GDS-850A para determinar la cantidad de magnesio en la superficie (tabla). Las pérdidas de masa de las chapas revestidas así tratadas se indican en la tabla. Estas pérdidas de masa no corresponden exclusivamente a la masa de óxido y/o de hidróxido de magnesio eliminada de la superficie. De hecho, en condiciones básicas, también se eliminan los óxidos de zinc y aluminio presentes en la superficie, como lo demuestran los resultados del ensayo comparativo donde se observa una pérdida de masa mientras la solución aplicada estaba libre de agentes complejantes de magnesio.
- 50 **[0082]** Las muestras de las chapas 1 se prepararon mediante el procedimiento según la invención, es decir, con una etapa de aplicación de una solución acuosa con un pH de 7 a 13 que comprende, como agente complejante de iones de magnesio, glicina y, como agente desengrasante, Gardoclean S5117 comercializado por la empresa Chemetall para tiempos de inmersión de 20 s a una temperatura de 50 °C bajo las condiciones mencionadas en la tabla siguiente sobre las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7 de Magnelis® de 10 µm de espesor. Las superficies obtenidas se analizaron por espectroscopia óptica de descarga luminiscente «EDL» (en inglés, «Glow Discharge Optical Emission Spectrometry» GDOES) en un dispositivo LECO GDS-850A para determinar la cantidad de magnesio en la superficie (tabla). Las pérdidas de masa de las chapas revestidas así tratadas se indican en la tabla. Estas pérdidas de masa no corresponden exclusivamente a la masa de óxido y/o de hidróxido de magnesio eliminada de la superficie. De hecho, en condiciones básicas, también se eliminan los óxidos de zinc y aluminio presentes en la superficie, como lo demuestran los resultados del ensayo comparativo donde se observa una pérdida de masa mientras la solución aplicada estaba libre de agentes complejantes de magnesio.
- 60 **[0082]** Las muestras de las chapas 1 se prepararon mediante el procedimiento según la invención, es decir, con una etapa de aplicación de una solución acuosa con un pH de 7 a 13 que comprende, como agente complejante de iones de magnesio, glicina y, como agente desengrasante, Gardoclean S5117 comercializado por la empresa Chemetall para tiempos de inmersión de 20 s a una temperatura de 50 °C bajo las condiciones mencionadas en la tabla siguiente sobre las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7 de Magnelis® de 10 µm de espesor. Las superficies obtenidas se analizaron por espectroscopia óptica de descarga luminiscente «EDL» (en inglés, «Glow Discharge Optical Emission Spectrometry» GDOES) en un dispositivo LECO GDS-850A para determinar la cantidad de magnesio en la superficie (tabla). Las pérdidas de masa de las chapas revestidas así tratadas se indican en la tabla. Estas pérdidas de masa no corresponden exclusivamente a la masa de óxido y/o de hidróxido de magnesio eliminada de la superficie. De hecho, en condiciones básicas, también se eliminan los óxidos de zinc y aluminio presentes en la superficie, como lo demuestran los resultados del ensayo comparativo donde se observa una pérdida de masa mientras la solución aplicada estaba libre de agentes complejantes de magnesio.
- 65 **[0082]** Las muestras de las chapas 1 se prepararon mediante el procedimiento según la invención, es decir, con una etapa de aplicación de una solución acuosa con un pH de 7 a 13 que comprende, como agente complejante de iones de magnesio, glicina y, como agente desengrasante, Gardoclean S5117 comercializado por la empresa Chemetall para tiempos de inmersión de 20 s a una temperatura de 50 °C bajo las condiciones mencionadas en la tabla siguiente sobre las superficies exteriores 15 del revestimiento metálico 7 de Magnelis® de 10 µm de espesor. Las superficies obtenidas se analizaron por espectroscopia óptica de descarga luminiscente «EDL» (en inglés, «Glow Discharge Optical Emission Spectrometry» GDOES) en un dispositivo LECO GDS-850A para determinar la cantidad de magnesio en la superficie (tabla). Las pérdidas de masa de las chapas revestidas así tratadas se indican en la tabla. Estas pérdidas de masa no corresponden exclusivamente a la masa de óxido y/o de hidróxido de magnesio eliminada de la superficie. De hecho, en condiciones básicas, también se eliminan los óxidos de zinc y aluminio presentes en la superficie, como lo demuestran los resultados del ensayo comparativo donde se observa una pérdida de masa mientras la solución aplicada estaba libre de agentes complejantes de magnesio.

ES 2 739 399 T3

Tabla: Resultados de GDOES

N.º de ensayo	Gardoclean S5117 (g/l)	Glicina (g/l)	Temperatura (°C)	pH	Pérdida de masa (mg/m ² .cara)	Área máxima de Mg en el dominio MgO (resultados de SDL)	% de MgO disuelto (basado en los resultados de SDL)
1 (comparativo)	20	0	50	12,1	93	0,98	0
2	20	20	50	9,1	302	0,15	84
3	45	20	50	10	296	0,23	77
4	45	20	50	11,1	130	0,31	68
5	22	10	50	10,7	42	0,38	61
6	22	10	50	9	393	0,08	92

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una chapa (1) que comprende un sustrato (3) que tiene dos caras (5), de las cuales al menos una está revestida con un revestimiento metálico (7) que comprende entre el 0,1 y el 10 % en peso de Mg y, opcionalmente, entre el 0,1 y el 20 % en peso de Al, siendo el resto del revestimiento metálico Zn, impurezas inevitables y, opcionalmente, uno o varios elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni o Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 %, comprendiendo el procedimiento al menos las etapas de:
- 5
- 10 - proporcionar un sustrato de acero (3) que tiene dos caras revestidas (5) sobre al menos una cara (5) con un revestimiento metálico (7) depositado por inmersión en caliente del sustrato (3) y posteriormente solidificado,
- desengrasar las superficies exteriores (15) del revestimiento metálico (7),
- de manera simultánea o después del desengrase, aplicar en las superficies exteriores (15) del revestimiento metálico (7) una solución acuosa con un pH de 7 a 13 que comprende:
- 15
- un agente complejante de iones de magnesio con una constante de disociación pKd de la reacción de complejación con el magnesio es superior o igual a 2, y
- menos de 1 g/L de iones de cobalto.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la etapa de proporcionar sustrato de acero (3) que tiene dos caras revestidas (5) en al menos una cara (5) con un revestimiento metálico (7) depositado por inmersión en caliente del sustrato (3) y luego solidificado comprende las subetapas de:
- 25
- proporcionar un sustrato de acero (3) que tiene dos caras (5),
- aplicar un revestimiento metálico (7) en al menos una cara (5) por inmersión en caliente del sustrato (3),
- solidificar el revestimiento metálico (7).
3. Procedimiento según la declaración 1 o 2, donde la solución acuosa tiene un pH de 7 a 11,5.
- 30 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la solución acuosa está libre de iones de cobalto.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la solución acuosa tiene un pH de 7 a 11,5 y está libre de iones de cobalto.
- 35 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el revestimiento metálico (7) comprende entre el 0,3 y el 10 %, preferentemente entre el 0,3 y el 4 % en peso de magnesio.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el revestimiento metálico (7) comprende entre un 0,5 y un 11 %, en particular entre un 0,7 y un 6 %, preferentemente entre un 1 y un 6 % en peso de aluminio.
- 40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la proporción másica entre el magnesio y el aluminio en el revestimiento metálico (7) es estrictamente inferior o igual a 1, preferentemente estrictamente inferior a 1, y más preferentemente estrictamente inferior a 0,9.
- 45 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente complejante de iones de magnesio se selecciona de entre glicina, ácido pirofosfórico, ácido trifosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido diaminociclohexano tetraacético, ácido dietileno-triamino pentacético, ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, en forma neutra o salina, así como una mezcla de los mismos.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde el agente complejante de iones de magnesio se selecciona de entre glicina, ácido pirofosfórico, ácido diaminociclohexano tetraacético, ácido dietileno-triamino pentaacético, ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, en forma neutra o salina, y una mezcla de los mismos, se selecciona preferentemente de entre glicina, ácido diaminociclohexano tetraacético, ácido dietileno-triamino pentaacético, ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, en forma neutra o salina, y una mezcla de los mismos.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde el agente complejante de iones de magnesio es la glicina o una de sus sales.
- 60 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución acuosa comprende de 1 a 300 g/L, preferentemente de 10 a 20 g/L de agente complejante de iones de magnesio.
- 65 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, donde la solución acuosa tiene un pH de 9

a 11, preferentemente de 9 a 10.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución acuosa se aplica a una temperatura comprendida entre 20 y 70 °C.

5

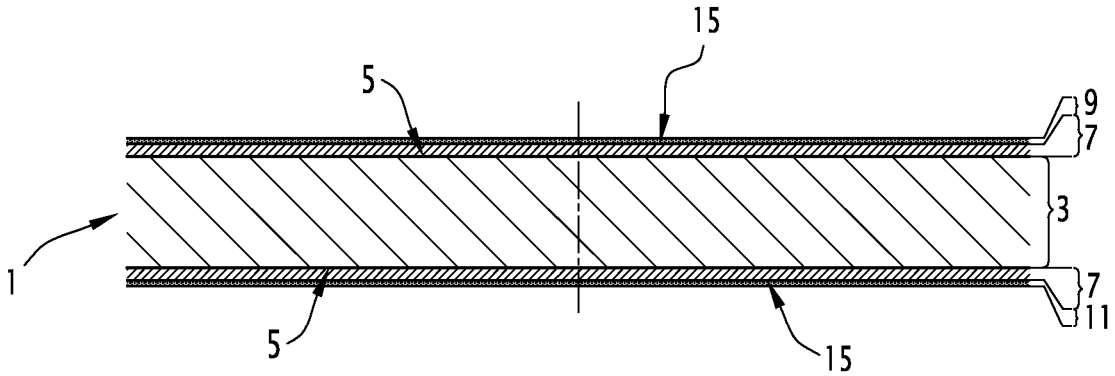


FIG.1

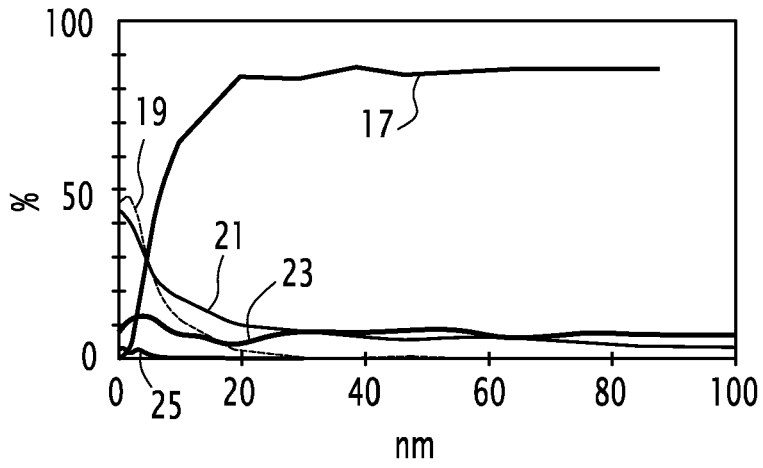


FIG.2

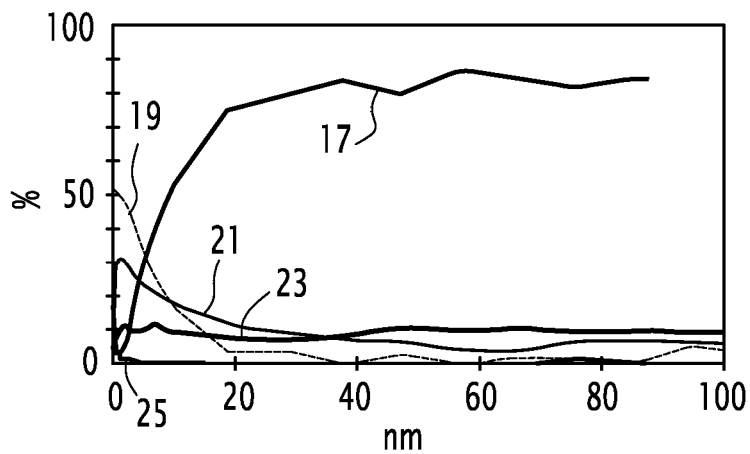


FIG.3