

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 110**

51 Int. Cl.:

**C23C 14/16** (2006.01)  
**C23C 14/56** (2006.01)  
**C23C 28/00** (2006.01)  
**C23C 14/24** (2006.01)  
**C25D 13/02** (2006.01)  
**C23C 14/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2013 PCT/IB2013/001682**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15015238**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2013 E 13773327 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3055440**

54 Título: **Chapa de acero pintada dotada de un revestimiento de zinc**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.10.2020**

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

72 Inventor/es:  
**CHALEIX, DANIEL;  
JACQUES, DANIEL;  
SILBERBERG, ERIC;  
PACE, SERGIO;  
SCHMITZ, BRUNO y  
VANDEN EYNDE, XAVIER**

74 Agente/Representante:  
**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 785 110 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

Chapa de acero pintada dotada de un revestimiento de zinc

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a una chapa de acero dotada de un revestimiento que comprende una capa de zinc recubierta de pintura, que está destinada más en particular a la fabricación de piezas para el automóvil, sin estar limitada a ello.
- [0002]** Los revestimientos galvanizados que comprenden esencialmente zinc se utilizan tradicionalmente por su buena protección contra la corrosión, ya sea en el sector del automóvil o en el de la construcción, por ejemplo.
- 10 **[0003]** En adelante en el texto se entenderá por revestimiento de zinc un revestimiento de zinc puro, eventualmente constituido por impurezas inevitables durante la producción, y presentes en cantidades traza.
- 15 **[0004]** Las chapas así revestidas pueden cortarse a continuación y después conformarse, por ejemplo, por embutición, plegado o perfilado, para formar una pieza que a continuación se puede pintar para formar, en el revestimiento, una película de pintura. Esta película de pintura se prepara en general por cataforesis.
- [0005]** Los procedimientos más utilizados para realizar la deposición de un revestimiento de zinc en la superficie de una chapa de acero son la galvanización o el electrozincado. No obstante, estos procedimientos clásicos no permiten revestir grados de aceros ricos en elementos oxidables tales como Si, Mn, Al, P, Cr o B, lo que ha llevado a desarrollar nuevos procedimientos de revestimientos, y en concreto tecnologías de deposición al vacío como la deposición al vacío por chorro de vapor sónico (JVD).
- 20 **[0006]** Sin embargo, las superficies de las chapas revestidas según estos procedimientos de deposición al vacío presentan después de la etapa de pintura por cataforesis defectos de superficie que alteran el aspecto estético de las piezas formadas.
- [0007]** El objetivo de la presente invención por tanto es remediar los inconvenientes de los aceros revestidos de la técnica anterior poniendo a disposición una chapa de acero revestida de zinc por deposición al vacío y una capa de pintura que presenta un buen aspecto de superficie.
- 30 **[0008]** La solicitud de patente EP0630987 describe una chapa de acero galvanizada-en aleación que comprende dos capas:
- 35 - una capa de base constituida por zinc o aleación de zinc y
- una capa de superficie que está constituida por una aleación de hierro-zinc.
- 40 **[0009]** Para resolver el problema de defectos de superficie, el documento EP0630987 enseña la adición de una capa de revestimiento de superficie de aleación hierro-zinc que tiene un contenido en peso en hierro inferior al 60% en una capa de base constituida por zinc o aleación de zinc antes de la pintura.
- [0010]** La publicación científica "Jet Vapor Deposition, a novel vacuum coating technique with superior properties" publicada en la revista de Métallurgie CIT en julio-agosto de 2000 describe solo modelos matemáticos para estimar la trayectoria de vapor metálico y calcular la eficacia total metálica por deposición JVD de Zn, Zn-Mg y Al.
- 45 **[0011]** A estos efectos, un primer objeto de la invención es una chapa de acero según la reivindicación 1.
- 50 **[0012]** La chapa puede asimismo comprender las características de las reivindicaciones 2 a 5, tomadas aisladamente o en combinación.
- [0013]** La invención tiene igualmente como objeto un procedimiento según la reivindicación 6.
- 55 **[0014]** El procedimiento puede asimismo comprender las características de las reivindicaciones 7 a 8, tomadas aisladamente o en combinación.
- [0015]** Otras características y ventajas de la invención se harán evidentes tras la lectura de la siguiente descripción.
- 60 **[0016]** Para ilustrar la invención, se han realizado ensayos que se describirán a modo de ejemplos no limitativos, particularmente en referencia a las figuras que representan:
- 65 - La figura 1 representa una instalación de deposición JVD que permite implementar el procedimiento según la invención.

- La figura 2 es una fotografía ampliada x4 de una chapa revestida según la técnica anterior.

- La figura 3 es una fotografía ampliada x4 de una chapa revestida según la invención.

5 **[0017]** La chapa revestida según la invención comprende en primer lugar un sustrato de acero, preferentemente laminado en caliente y después laminado en frío para poder ser utilizado para la fabricación de piezas de carrocería para automóvil. Sin embargo, la invención no se limita a este ámbito y puede encontrar un empleo para cualquier pieza de acero sea cual sea su uso final.

10 **[0018]** El sustrato de acero puede ser por ejemplo uno de los grados de acero de muy alta resistencia (THR por sus siglas en francés -Très Haute Résistance-, generalmente comprendida entre 450 y 900 MPa) o de ultra alta resistencia (UHR por sus siglas en francés -Ultra Haute Résistance- generalmente superior a 900 MPa) siguientes que son ricos en elementos oxidables:

15 - aceros sin elementos intersticiales (IF-Interstitial Free), que pueden contener hasta el 0,1% en peso de Ti;

- aceros de fase dual como los aceros DP 500 hasta los aceros DP 1200 que pueden contener hasta el 3% en peso de Mn en asociación con hasta el 1% en peso de Si, Cr y/o Al;

20 - aceros TRIP (TRansformation Induced Plasticity) como el acero TRIP 780 que contiene por ejemplo aproximadamente el 1,6% en peso de Mn y el 1,5% en peso de Si;

- aceros TRIP o de fase dual que contienen fósforo;

25 - aceros TWIP (TWining induced plasticity) - aceros con un alto contenido en Mn (generalmente un 17-25% en peso);

- aceros de baja densidad como los aceros Fe-Al que pueden contener por ejemplo hasta un 10% en peso de Al;

30 - aceros inoxidables, con un alto contenido en cromo (generalmente del 13-35% en peso), en asociación con otros elementos de aleación (Si, Mn, Al...).

**[0019]** La chapa de acero podrá estar revestida eventualmente por una o varias capas como complemento de la capa de zinc de manera adaptada a las propiedades deseadas del producto final. La capa de zinc será  
35 preferentemente la capa superior del revestimiento.

**[0020]** Un procedimiento de fabricación de una chapa de acero según la invención se representa más particularmente en la figura 1, en la que se puede ver una instalación 1 que comprende una cámara de deposición al vacío 2. Esta cámara comprende una esclusa de entrada y una esclusa de salida (no representadas), entre las cuales  
40 circula la chapa de acero 3 que se va a revestir. El desplazamiento de la chapa 3 puede hacerse por cualquier medio adaptado, por ejemplo, un rodillo de soporte rotativo sobre el cual puede apoyarse la banda.

**[0021]** Frente a la superficie de la banda que se va a revestir se encuentra una cámara de eyección 7 dotada de una ranura 8, la parte superior de la ranura 8 está colocada a una distancia  $d$  de la superficie de la banda que se  
45 va a revestir comprendida por ejemplo entre 20 y 60 mm. Esta cámara 7 está montada sobre un crisol de evaporación 4 que contiene el zinc líquido 9 que se va a depositar en la superficie de la banda de acero 3. El crisol de evaporación 4 está ventajosamente dotado de un dispositivo de calentamiento por inducción 5 que permite que se forme el vapor. El vapor se escapa entonces del crisol por un conducto 10 que lo lleva hacia la cámara de eyección 7, y la ranura 8 preferentemente calibrada, de manera que forma un chorro dirigido hacia la superficie del sustrato que se va a revestir.  
50 La presencia de la ranura 8 permite la regulación del caudal másico de vapor, a una velocidad sónica constante a lo largo de la ranura (cuello sónico), lo que procura la ventaja de obtener una deposición uniforme. En adelante se hará referencia a esta técnica utilizando el acrónimo "JVD" (de Jet Vapor Deposition). En concreto, en la patente EP07447056 se describe información adicional sobre esta técnica.

55 **[0022]** En otra realización no representada el crisol y la cámara de eyección son de una sola y misma pieza, que comprende una ranura dirigida hacia la superficie del sustrato que hay que revestir. En esta realización, el vapor creado por calentamiento del baño de zinc sube directamente hacia la ranura y forma un chorro dirigido hacia la superficie del sustrato que hay que revestir.

60 **[0023]** La presión  $P_{\text{cámara}}$  en la cámara de deposición 2 se mantiene a una presión comprendida entre  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar y  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar.

**[0024]** La presión  $P_{\text{cámara}}$  en la cámara de deposición 2 y la presión  $P_{\text{eyec}}$  en la cámara de eyección 7 se mantienen en su caso de manera que la proporción  $P_{\text{cámara}}$  y  $P_{\text{eyec}}$  está comprendida entre  $2 \cdot 10^{-3}$  y  $5,5 \cdot 10^{-2}$ , lo que  
65 permite mejorar la protección temporal de estos revestimientos.

**[0025]** En su caso se aplica una capa de aceite en la superficie de la chapa así revestida para asegurar una protección temporal en caso de almacenamiento en un medio húmedo y/o salino antes de la entrega o la transformación en producto final.

5 **[0026]** La chapa 1, que ha sufrido o no una etapa denominada de skin-pass, a continuación, se puede cortar y después conformar, por ejemplo, por embutición, plegado o perfilado, para formar una pieza que a continuación se puede pintar para formar, en el revestimiento, una película de pintura.

10 **[0027]** Para las aplicaciones automovilísticas, después de la fosfatación, se temple cada pieza en un baño de cataforesis, y se aplica sucesivamente, una capa de pintura de apresto, una capa de pintura de base, y en su caso una capa de barniz de acabado.

**[0028]** Antes de aplicar la capa de cataforesis en la pieza, esta se desengrasa previamente y después se fosfata de manera que se garantice la adherencia de la cataforesis.

15 **[0029]** La capa de cataforesis asegura a la pieza una protección complementaria contra la corrosión. La capa de pintura de apresto, generalmente aplicada con pistola, prepara la apariencia final de la pieza y la protege contra la gravilla y contra los UV. La capa de pintura de base confiere a la pieza su color y su apariencia final. La capa de barniz confiere a la superficie de la pieza una buena resistencia mecánica, una resistencia contra los agentes químicos  
20 agresivos y un buen aspecto de superficie.

**[0030]** Generalmente, el peso de la capa de fosfatación está comprendido entre 1,5 y 5 g/m<sup>2</sup>.

25 **[0031]** Las películas de pintura implementadas para proteger y garantizar un aspecto de superficie óptimo a las piezas comprenden por ejemplo una capa de cataforesis de 15 a 25 µm de grosor, una capa de pintura de apresto de 35 a 45 µm de grosor y una capa de pintura de base de 40 a 50 µm de grosor.

**[0032]** En los casos en que las películas de pintura comprenden además una capa de barniz, los grosores de las diferentes capas de pintura son en general los siguientes:

- 30
- capa de cataforesis: entre 15 y 25 µm, preferentemente inferior a 20 µm,
  - capa de pintura de apresto: inferior a 45 µm,
  - 35 - capa de pintura de base: inferior a 20 µm, y
  - capa de barniz: inferior a 55 µm.

**[0033]** Las películas de pintura podrán asimismo no comprender capa de cataforesis, y comprender solo una  
40 capa de pintura de apresto y una capa de pintura de base y en su caso una capa de barniz.

**[0034]** Preferentemente, el grosor total de las películas de pintura será inferior a 120 µm, e incluso a 100 µm.

45 **[0035]** A veces en la superficie de la chapa después de la aplicación de la capa de cataforesis se observan defectos de tipo cráter, que, en chapas de acero, son lugares privilegiados de cebado de la corrosión, y que degradan fuertemente el aspecto de superficie de la chapa. Estos cráteres se presentan en forma de orificios troncocónicos que desembocan en la superficie de la capa de cataforesis y pueden en su caso atravesar el revestimiento hasta alcanzar la superficie del sustrato de acero; tienen un diámetro comprendido generalmente entre 100 y 500 µm en la base, entre 5 y 20 µm en el vértice.

50 **[0036]** A continuación, se explicitará la invención mediante ensayos realizados a título indicativo y no limitativo.

### **Pruebas**

#### 55 **Criterio de aceptación**

**[0037]** Para evaluar la sensibilidad de un producto con riesgo de aparición de defectos de tipo cráteres existe un criterio relativo al número de defectos presentes en una chapa de acero revestida por diez centímetros en quince centímetros después de que esta chapa se haya sometido a un pulido.

60 **[0038]** Para que la chapa de acero revestida sea aceptada debe incluir menos de cuatro defectos por placa de 10 x 15 cm<sup>2</sup>, lo que equivale a menos de 2,7 defectos por decímetro cuadrado.

### **Ensayos**

65

**[0039]** Se realizan 3 series de chapas de acero IVO laminadas en frío de tipo DC06 tal como se comercializa por ArcelorMittal, que comprende un revestimiento de zinc de un grosor de 7,5 µm.

**[0040]** Para las dos muestras el revestimiento se ha efectuado por deposición JVD, a una presión en la cámara de deposición diferente, con una distancia d entre la parte superior de la ranura de la cámara de extracción y la superficie de la banda que hay que revestir idéntica igual a aproximadamente 35 mm.

Muestra	Tipo de revestimiento
1	JVD -presión < 10 <sup>-2</sup> mbar en la cámara de deposición
2*	JVD - presión 1,1.10 <sup>-1</sup> mbar en la cámara de deposición*
* según la invención	

10 **[0041]** A continuación, las muestras se revisten con un aceite de tipo Quaker Ferrocoat N 6130 a 1,2 g/m<sup>2</sup> ± 0,3 g/m<sup>2</sup> y se someten a las etapas de fosfatación y después cataforesis. Un dispositivo de captura y tratamiento de imágenes tal como el dispositivo comercial TalySurf CLI 2000 permite a continuación calcular el número de defectos de tipo cráteres tal como se define anteriormente presente en la superficie de la banda revestida. Estos cráteres se presentan en la forma de orificios troncocónicos que desembocan en la superficie de la capa de cataforesis y pueden en su caso atravesar el revestimiento hasta alcanzar la superficie del sustrato de acero

Muestra	Número de defectos
1	>>> 2,7dm <sup>2</sup> (hasta 1600/dm <sup>2</sup> )
2*	< 2,7/dm <sup>2</sup>

20 **[0042]** La muestra 2 según la invención cumple así el criterio de aceptabilidad al contrario que la muestra n.º 1.

**[0043]** La figura 2 es una fotografía a escala x4 de una chapa de acero según la técnica anterior en la que se ha aplicado una capa de pintura por un procedimiento de cataforesis. Esta chapa de acero IVO laminada en frío de tipo DC06 se ha revestido con 7,5 µm de Zn, por un procedimiento JVD en el que la presión en la cámara de deposición se mantenía a una presión inferior a 10<sup>-2</sup> mbar, siendo la distancia d igual a 35 mm. La chapa así revestida se ha recubierto con una capa de aceite de tipo Quaker Ferrocoat N 6130 a 1,2 g/m<sup>2</sup> ± 0,3 g/m<sup>2</sup> para asegurar la protección temporal de la superficie, y después se ha sometido a una etapa de pintura por cataforesis. En esta chapa se observa la presencia de defectos de tipo cráteres 11 tal como se define anteriormente. Estos defectos degradan fuertemente el aspecto de superficie de la chapa.

30 **[0044]** La figura 3 es una fotografía a escala x4 de una chapa de acero según la invención. Esta chapa de acero IVO laminada en frío de tipo DC06 se ha revestido con 7,5 µm de Zn, por un procedimiento JVD en el que la presión en la cámara de deposición se mantenía a 1,1.10<sup>-1</sup> mbar y la distancia d era igual a 35 mm. La chapa así revestida se ha recubierto con una capa de aceite de tipo Quaker Ferrocoat N 6130 a 1,2 g/m<sup>2</sup> ± 0,3 g/m<sup>2</sup> para asegurar la protección temporal de la superficie, y después se ha sometido a una etapa de pintura por cataforesis. Se observa la ausencia de defecto de tipos cráteres en la superficie de esta chapa de acero. Los matices de gris que aparecen en la figura están relacionados con la rugosidad de la superficie de la chapa de acero y no están relacionados con defectos en el sentido expresado anteriormente.

40 **[0045]** Pueden observarse los mismos resultados con la utilización de un aceite Fuchs Anticorit RP 4107s a 1,2 g/m<sup>2</sup> en lugar de Quaker Ferrocoat.

**[0046]** Además, los autores de la invención han observado que el cambio de presión en el interior de la cámara de deposición no afecta a la velocidad de deposición del revestimiento en la superficie de la chapa de acero

45

**REIVINDICACIONES**

1. Chapa de acero dotada de un revestimiento que comprende al menos una capa de zinc puro, en su caso constituida por impurezas inevitables durante la producción, y presentes en cantidad de trazas, y una capa superior de pintura realizada por cataforesis, siendo la capa de zinc la capa superior de revestimiento antes de la aplicación de la capa de pintura y estando realizada por un procedimiento de deposición al vacío por chorro de vapor sónico en una cámara de deposición mantenida a una presión  $P_{\text{cámara}}$  comprendida entre  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar y  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar.
2. Chapa de acero según la reivindicación 1 obtenida por un procedimiento según el cual la proporción entre la presión en el interior de la cámara de deposición  $P_{\text{cámara}}$  y la presión en el interior de la cámara de eyección del zinc  $P_{\text{eyec}}$  está comprendida entre  $2 \cdot 10^{-3}$  y  $5,5 \cdot 10^{-2}$ .
3. Chapa de acero según la reivindicación 1 o 2, obtenida por un procedimiento según el cual la distancia  $d$  entre la parte superior de la ranura 8 de la cámara de extracción 7 y de la chapa de acero que hay que revestir está comprendida entre 20 y 60 mm.
4. Chapa de acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la que la superficie de dicha chapa no comprende más de 2,7 defectos de tipo cráter por decímetro cuadrado.
5. Chapa de acero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el acero revestido es un acero de muy alta resistencia.
6. Procedimiento de fabricación de una chapa revestida y pintada que comprende el revestimiento de dicha chapa por un chorro de vapor sónico de zinc puro, en su caso constituido por impurezas inevitables durante la producción, y presentes en cantidad de trazas, en el interior de una cámara de deposición mantenida a una presión  $P_{\text{cámara}}$  comprendida entre  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar y  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar.
7. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 6 según el cual la proporción entre la presión  $P_{\text{cámara}}$  dentro de la cámara de deposición y la presión  $P_{\text{eyec}}$  dentro de la cámara de eyección está comprendida entre  $2 \cdot 10^{-3}$  y  $5,5 \cdot 10^{-2}$ .
8. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 6 en el que la distancia  $d$  entre la parte superior de la ranura 8 de la cámara de eyección 7 y la chapa de acero que hay que revestir está comprendida entre 20 y 60 mm.

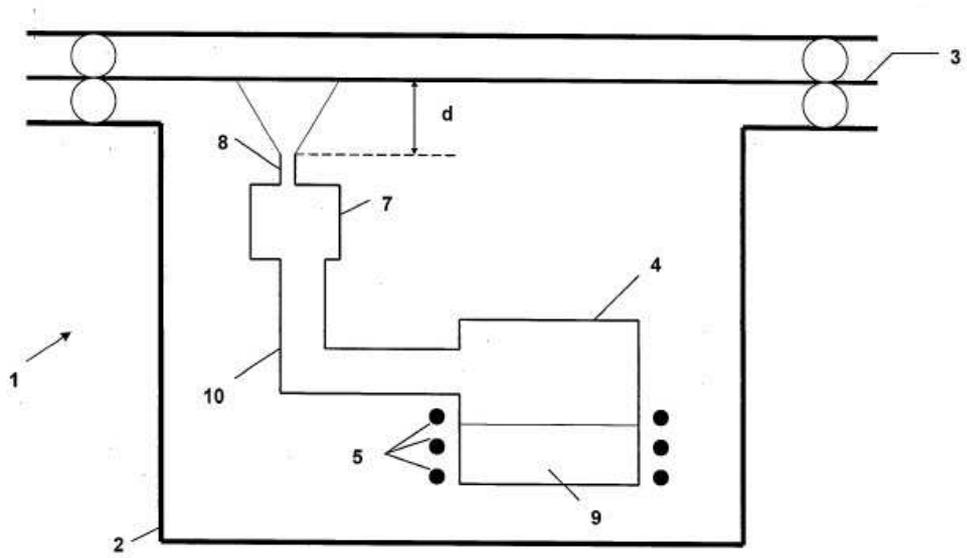
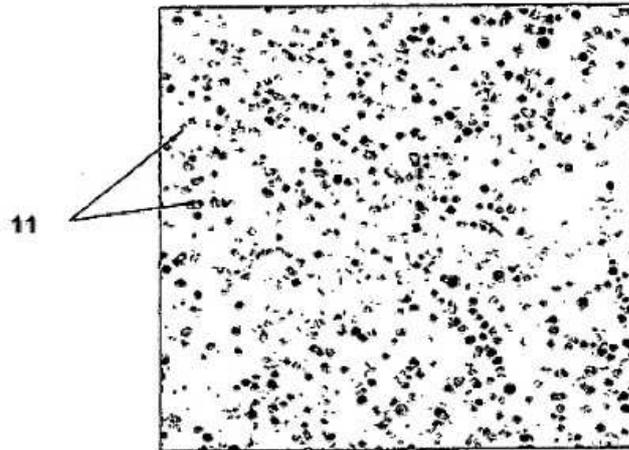


Figura 1

**Figura 2**



**Figura 3**

