

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 027**

51 Int. Cl.:

C23C 2/02	(2006.01)	C25D 3/56	(2006.01)
C23C 2/06	(2006.01)	C25D 5/48	(2006.01)
C23C 2/26	(2006.01)	C23C 22/53	(2006.01)
C23C 14/02	(2006.01)	C25D 7/06	(2006.01)
C25D 11/34	(2006.01)		
C23C 14/16	(2006.01)		
C23C 14/58	(2006.01)		
C23C 22/60	(2006.01)		
C23C 22/68	(2006.01)		
C23C 28/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.07.2014 PCT/IB2014/001271**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15001419**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2014 E 14747128 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3017076**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de una chapa para reducir su ennegrecimiento o su deslustre durante su almacenamiento y la chapa tratada mediante dicho procedimiento**

30 Prioridad:
04.07.2013 WO PCT/IB2013/001447

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2020

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

72 Inventor/es:
**CHALEIX, DANIEL;
ALLELY, CHRISTIAN;
MONNOYER, MAXIME y
FELTIN, PASCALE**

74 Agente/Representante:
SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 796 027 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 tratamiento de una chapa para reducir su ennegrecimiento o su deslustre durante su almacenamiento y la chapa tratada mediante dicho procedimiento

5

[0001] La presente invención se refiere a una chapa que comprende un sustrato de acero revestido en al menos una de sus caras con un revestimiento metálico que comprende zinc y magnesio.

[0002] Dichas chapas están particularmente destinadas a la fabricación de piezas para el sector
10 automovilístico, sin estar limitadas al mismo.

[0003] Los revestimientos metálicos que comprenden esencialmente zinc se utilizan tradicionalmente por su buena protección contra la corrosión de los aceros, ya sea en el sector del automóvil o en el de la construcción, por ejemplo. Sin embargo, estos revestimientos ahora compiten con revestimientos más eficientes que comprenden zinc, magnesio y opcionalmente aluminio y están designados posteriormente por el término de revestimientos de ZnMg(Al).
15

[0004] De hecho, la adición de magnesio aumenta claramente la resistencia a la corrosión de estos revestimientos, lo que puede permitir reducir su espesor o incluso mantener el espesor de revestimiento y aumentar la garantía de protección contra la corrosión a lo largo del tiempo.
20

[0005] Los análisis de los productos de corrosión formados en revestimientos que esencialmente comprenden zinc en comparación con los revestimientos de ZnMg(Al) han permitido explicar el efecto beneficioso del magnesio. Se deduce en particular de la publicación «understanding corrosion via corrosion product characterization: II. Role of alloying elements in improving the corrosion resistance of Zn-Al-Mg coatings on steel», P. Volovitch y col., Corrosion Science 53 (2011) 2437-2445, que los revestimientos de ZnMg(Al) tienen en la superficie una mezcla de productos de corrosión tales como el simonkolleite de fórmula $Zn_5(OH)_8Cl_2$, H_2O , hidrocincita de fórmula $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, hidrosulfato de zinc de fórmula $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$, hidroxicarbonatos mixtos de zinc y aluminio, tales como LDH (hidróxido de doble capa) de fórmula $Zn_xAl_y(CO_3)_m(OH)_n \cdot zH_2O$, durante su exposición a atmósferas agresivas. Además, el producto de corrosión formado principalmente al comienzo de la exposición de las chapas revestidas a una atmósfera marina, concretamente simonkolleite, se estabiliza indirectamente por la presencia de iones Mg^{2+} resultantes de la disolución parcial del revestimiento metálico. De hecho, los iones Mg^{2+} reaccionan preferentemente con los carbonatos, como resultado de la disolución de CO_2 atmosférico en el medio corrosivo, evitando así que sea el simonkolleite el que reaccione con ellos y se transforme en hidrozincita o smithsonita, presentando dichos productos de corrosión menos buenas propiedades de barrera.
25
30
35

[0006] También se conoce de la publicación «Influence of Mg content in coating layer and coating structure on corrosion resistance of hot-dip Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet», T. Tsujimura y col., Proceedings of the Galvatech '01, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, Bruselas, Bélgica, del 26 al 28 de junio de 2001, págs. 145-152 y de la publicación «Properties of zinc alloy coated steel sheets obtained by continuous vapor deposition pilot-line», J. Kawafuku y col., Proceedings of the 5th Automotive Corr. & Prevention Conference, Michigan, Estados Unidos, del 21 al 23 de octubre de 1991, SAE ponencia n.º 912272, Filadelfia, 1991, págs. 43-50 que, para determinadas composiciones de revestimiento de Zn-Mg(Al), las muestras de chapas revestidas expuestas a una prueba de corrosión que contiene cloruro de sodio se corroen al comienzo de la prueba por la aparición de un solo producto de corrosión, simonkolleite, simultáneamente con la deposición en las muestras de sal hidrosoluble de cloruro de sodio (inherente a la sal corrosiva utilizada en la prueba de corrosión). Esta presencia de simonkolleite como único producto de corrosión parece contribuir a una mejor resistencia a la corrosión de estos revestimientos específicos de Zn-Mg(Al).
40
45

[0007] De este modo, el conocimiento de la naturaleza de los productos de corrosión que se forman en los revestimientos expuestos a diversos medios ambientales permite guiar al fabricante en la elección de los elementos que se agregarán al zinc y sus proporciones respectivas para obtener los revestimientos más protectores.
50

[0008] Sin embargo, esta optimización de los revestimientos de ZnMg(Al) no permite evitar una ligera alteración de la superficie resultante del almacenamiento de las bobinas de chapas con dichos revestimientos superficiales.
55

[0009] El almacenamiento de las bobinas de chapas antes de su uso por parte de los clientes se realiza de forma convencional. Por lo tanto, las bobinas pueden permanecer durante varios meses en cobertizos de almacenamiento y estar sujetas a fuertes variaciones en cuanto a las condiciones atmosféricas. Durante esta estancia, la superficie no debe deteriorarse y, en particular, no debe desarrollarse la corrosión. Para este propósito, los productos galvanizados estándar, es decir, aquellos cuyos revestimientos comprenden esencialmente zinc, están recubiertos con un aceite protector.
60

[0010] Sin embargo, se ha observado que, cuando las chapas de ZnMg(Al) se engrasan antes de enrollarse como las chapas galvanizadas estándar, puede producirse una ligera oxidación de la superficie que modifica la interacción de la luz con la superficie y que, en consecuencia, modifica su apariencia visual si el aceite protector pierde
65

su humectación.

[0011] Para revestimientos que comprenden zinc y magnesio, aparecen puntos negros en las zonas de deshumectación. En este caso, se habla de ennegrecimiento. Para revestimientos que comprenden zinc, magnesio y aluminio, toda la superficie que ya no está recubierta con aceite se deslustrará. En este caso, se habla de deslustre.

[0012] Además, el uso de un aceite protector temporal es bastante restrictivo porque, por una parte, el aceite tiende a ensuciar el entorno de trabajo y las herramientas utilizadas para cortar y dar forma a las bobinas de chapas y, por otra parte, el desengrase a menudo es necesario en una etapa posterior de fabricación de las piezas a partir de estas bobinas.

[0013] Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar un sistema de protección temporal para dichos revestimientos, en particular con respecto a los fenómenos de ennegrecimiento y deslustre, un sistema que sea eficaz incluso en ausencia de aceite protector temporal.

[0014] Con este fin, el primer objeto de la invención es un procedimiento para el tratamiento de una tira metálica en desplazamiento 3 que comprende las etapas según las cuales:

- se suministra una tira de acero 3, revestida en al menos una de sus caras 5 con un revestimiento 7 que comprende de 0,1 a 20 % en peso de magnesio, opcionalmente de 0,1 a 20 % en peso de aluminio, siendo el resto zinc, posibles impurezas vinculadas al procedimiento y opcionalmente uno o más elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr y Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 %,

- una solución de tratamiento acuosa que comprende al menos 0,01 mol/L de cloruro de zinc y que no comprende cloruro de sodio ni cloruro de potasio se aplica al revestimiento 7, por simple contacto, estando adaptada la concentración de iones cloruro Cl^- para formar en el revestimiento 7 una capa 13 a base de hidroxiclорuro de zinc que tiene un peso de capa de cloro de al menos 1 mg/m², no comprendiendo la capa 13 ni hidrocincita ni hidroxicarbonatos mixtos de zinc y aluminio; estando comprendida dicha temperatura entre 20 y 60 °C y estando comprendido el tiempo de contacto con el revestimiento entre 2 segundos y 2 minutos.

[0015] El procedimiento según la invención puede igualmente comprender las siguientes características, tomadas solas o en combinación:

- comprende una etapa de secado adicional después de la aplicación de la solución de tratamiento acuosa,

- la solución de tratamiento acuosa comprende además iones Mg^{2+} a una concentración comprendida entre $5 \cdot 10^{-5}$ y 0,25 mol/L,

- los iones Mg^{2+} se agregan a la solución acuosa en forma de cloruro de magnesio,

- la solución de tratamiento acuosa no comprende ninguna sal de cloruro que no sea cloruro de zinc y/o cloruro de magnesio.

[0016] El segundo objeto de la invención es también un procedimiento para el tratamiento de una tira metálica en desplazamiento 3 que comprende las etapas según las cuales:

- se suministra una tira de acero 3, revestida en al menos una de sus caras 5 con un revestimiento 7 que comprende de 0,1 a 20 % en peso de magnesio, opcionalmente de 0,1 a 20 % en peso de aluminio, siendo el resto zinc, posibles impurezas vinculadas al procedimiento y opcionalmente uno o más elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr y Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 %,

- se aplica una solución de tratamiento acuosa de pH comprendido entre 7 y 10 que comprende al menos 0,01 mol/L de iones cloruro Cl^- bajo polarización anódica al revestimiento 7 para formar en el revestimiento 7 una capa 13 a base de hidroxiclорuro de zinc que tiene un peso de capa de cloro de al menos 1 mg/m², no comprendiendo la capa 13 ni hidrocincita ni hidroxicarbonatos mixtos de zinc y aluminio, estando comprendida dicha cantidad de carga entre 10 y 100 C/dm²,

- la superficie tratada se enjuaga.

[0017] Este procedimiento según la invención también puede comprender una etapa de secado adicional después del enjuague.

[0018] El tercer objeto de la invención es también una chapa 1 que comprende un sustrato de acero 3 revestido en al menos una de sus caras 5 con un revestimiento 7 que comprende de 0,1 a 20 % en peso de magnesio, opcionalmente de 0,1 a 20 % en peso de aluminio, siendo el resto zinc, posibles impurezas vinculadas al procedimiento y opcionalmente uno o más elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr y Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 %, estando el propio revestimiento 7 recubierto con una capa 13 a base de hidroxiclорuro de zinc que tiene un peso de capa de cloro de al menos 1 mg/m², no comprendiendo la capa 13 ni hidrocincita ni hidroxicarbonatos mixtos de zinc y aluminio, ni compuestos hidrosolubles de sodio o potasio.

[0019] La chapa según la invención puede igualmente comprender las siguientes características, tomadas solas o en combinación:

- el revestimiento 7 comprende además aluminio para un contenido en peso comprendido entre 0,1 y 20 %,
- 5 - el revestimiento 7 comprende entre 14 y 18 % en peso de magnesio, siendo el resto zinc,
- el peso de la capa de cloro es inferior a 70 mg/m²,
- el peso de la capa de cloro está comprendido entre 8 y 60 mg/m²,
- la capa 13 presenta una distribución homogénea en toda la superficie del revestimiento 7,
- la capa 13 no comprende además ningún compuesto hidrosoluble de calcio,
- 10 - la capa 13 no comprende ningún compuesto hidrosoluble que no sea zinc y/o magnesio.

[0020] Otras características y ventajas de la invención se mostrarán con la lectura de la descripción que aparece a continuación, dada únicamente a modo de ejemplo no limitativo.

15 **[0021]** A continuación, se va a ilustrar la invención con ejemplos dados a título indicativo y no limitativo, y en referencia a las figuras adjuntas en las que:

- la figura 1 es una vista esquemática en sección que ilustra la estructura de una chapa según la invención,
- la figura 2 presenta curvas que ilustran los resultados de pruebas de envejecimiento en exposición natural bajo
- 20 cubierta realizadas en diferentes probetas de chapa tratadas con una primera solución según la invención o no tratadas,
- la figura 3 presenta curvas que ilustran los resultados de pruebas de envejecimiento en exposición natural bajo cubierta realizadas en diferentes probetas de chapa tratadas con una segunda solución según la invención o no tratadas.

25

[0022] La chapa 1 de la figura 1 comprende un sustrato de acero 3, preferentemente laminado en caliente y a continuación, laminado en frío. El sustrato 3 está recubierto en una cara 5 por un revestimiento 7, a su vez recubierto con una capa de protección temporal 13. Aunque la figura 1 solo representa el revestimiento 7 y la capa protectora temporal 13 en una cara del sustrato, resulta evidente que pueden estar presentes en ambas caras del sustrato. Se

30

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] La chapa 1 y el sustrato 3 pueden estar tanto en forma de una tira, enrollada o no, como en forma de una muestra, por ejemplo, tomada de la tira mediante corte, punzonado o cualquier otra técnica adecuada.

35

[0024] En primer lugar, el revestimiento 7 comprende al menos una capa 9 que comprende al menos zinc y magnesio. Preferentemente, la capa 9 comprende de 0,1 a 20 % en peso de magnesio, opcionalmente de 0,1 a 20 % en peso de aluminio, siendo el resto zinc, posibles impurezas vinculadas al procedimiento y opcionalmente uno o más elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr y Bi, siendo el contenido

40

en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 %.

[0025] Preferentemente, la capa 9 consiste en 0,1 a 20 % en peso de magnesio, siendo el resto zinc y al menos un elemento a elegir de 0,1 a 20 % en peso de aluminio, las impurezas vinculadas al procedimiento y los elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr y Bi, siendo el contenido en peso de

45

cada elemento adicional inferior al 0,3 %.

[0026] Con respecto al magnesio, por debajo del 0,1 %, no se observa ningún efecto protector contra la corrosión perforante. Más allá del 20 %, en cambio, la mayor proporción de magnesio conduciría a un consumo demasiado rápido del revestimiento 7 y, por lo tanto, a un rendimiento anticorrosivo paradójicamente degradado.

50

[0027] En una realización preferida, la capa 9 contiene al menos 0,5 % en peso de magnesio, preferentemente al menos 2 %.

[0028] Esta capa 9 tiene generalmente un espesor inferior o igual a 20 µm y tiene como objetivo proteger el

55

sustrato 3 de la corrosión perforante.

[0029] Se puede usar cualquier medio adecuado para formar la capa 9.

[0030] Según una primera realización, la capa 9 se obtiene mediante un procedimiento de deposición al vacío, tal como la pulverización catódica con magnetrón o la evaporación al vacío por efecto joule, por inducción o bajo un haz de electrones.

60

[0031] En este caso, la capa 9 generalmente solo comprende zinc y magnesio, otros elementos, tales como aluminio o silicio, que sin embargo se pueden agregar, si es necesario, para mejorar otras características de la capa 9, tales como su ductilidad o su adhesión al sustrato 3.

65

[0032] Cuando la capa 9 comprende solo zinc y magnesio, se prefiere particularmente que la capa 9 comprenda entre 14 y 18 % en peso de magnesio, y mejor aún, que corresponda principalmente al compuesto intermetálico de fórmula Zn_2Mg , que contiene aproximadamente el 16 % en peso de magnesio, que tiene muy buena resistencia a la
5 corrosión perforante.

[0033] En una variante de esta realización, se puede simplemente depositar al vacío magnesio sobre zinc previamente depositado por electrodeposición sobre el sustrato 3 y llevar a cabo a continuación un tratamiento térmico para alea el magnesio y el zinc para formar la capa 9 que comprende zinc y magnesio. En este caso, después del
10 tratamiento térmico y en función del mismo, parte del zinc previamente depositado por electrodeposición aún puede estar presente en forma de una capa de zinc 11 situada entre la cara 5 del sustrato y la capa 9.

[0034] Según una segunda realización, la capa 9 puede obtenerse mediante un procedimiento de revestimiento por inmersión en caliente en un baño de zinc fundido que contiene magnesio hasta un contenido de 10 % en peso y aluminio hasta un contenido del 20 % en peso. El baño también puede contener hasta un 0,3 % en peso de elementos
15 de adición opcionales tales como Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni o Bi.

[0035] Estos diferentes elementos pueden permitir, entre otros, mejorar la ductilidad o la adhesión de la capa 9 al sustrato 3. El experto en la materia que conoce sus efectos sobre las características de la capa 9 sabrá emplearlos
20 en función del objetivo complementario buscado.

[0036] Por último, el baño puede contener elementos residuales provenientes de los lingotes de alimentación o resultantes del paso del sustrato 3 por el baño, tales como hierro con un contenido que va hasta un 0,5 % en peso y generalmente comprendido entre un 0,1 y un 0,4 % en peso. Estos elementos residuales se incorporan parcialmente
25 en la capa 9 y a continuación, se designan en términos de impureza.

[0037] Preferentemente, la capa 9 de esta realización comprende entre 0,1 y 10 % en peso de magnesio y entre 0,1 y 20 % en peso de aluminio. Más preferentemente, la capa 9 comprende entre 2 y 4 % en peso de magnesio y entre 2 y 6 % en peso de aluminio; la composición es por tanto cercana a la del eutéctico ternario de
30 zinc/aluminio/magnesio.

[0038] Todavía con el apoyo de la figura 1, el revestimiento 7 está recubierto con una capa de protección temporal 13 a base de simonkolleite ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$), también llamada hidroxiclorigenita de zinc.

[0039] Como se verá en los siguientes ejemplos, los inventores han demostrado que la presencia de una capa 13 permite mejorar la resistencia al ennegrecimiento en el caso de un revestimiento 7 que comprenda zinc y magnesio, y mejorar la resistencia al deslustre en casos en los que el revestimiento 7 comprende zinc, magnesio y aluminio. Esta mejora de la resistencia es particularmente útil en ausencia de una película de aceite, por ejemplo, después de la
35 deshumectación de una película de aceite aplicada al revestimiento 7.

[0040] Este aumento de la resistencia al ennegrecimiento y al deslustre se debe principalmente a la formación de una capa de conversión a base de simonkolleite.

[0041] La capa 13 se obtiene mediante la aplicación al revestimiento 7, opcionalmente después del
45 desengrasado, de una solución de tratamiento acuosa que comprende iones cloruro Cl^- .

[0042] Las reacciones involucradas durante la aplicación de esta solución acuosa al revestimiento 7 son:

1. Ataque ácido sobre zinc metálico, que da como resultado la formación de iones Zn^{2+} y la alcalinización del medio:
50 $Zn + 2H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 2OH^- + H_2$
2. Precipitación de hidroxiclorigenita de zinc bajo el efecto de la acumulación de iones Zn^{2+} y OH^- en la solución de cloruro: $5 Zn^{2+} + 2 Cl^- + 8 OH^- \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2$

[0043] Como resultado, la capa 13 no comprende hidrocincita (de fórmula $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) ni hidroxicarbonatos mixtos de zinc y aluminio, tales como LDH (hidróxido de doble capa) de fórmula $Zn_xAl_{1-x}(CO_3)_m(OH)_n \cdot zH_2O$, al contrario de lo que se observa en los revestimientos 7 expuestos a una atmósfera salina.

[0044] Además, la capa 13 no comprende ningún compuesto hidrosoluble residual de sodio o potasio, en particular ninguna sal soluble residual de cloruro de sodio o cloruro de potasio. La ausencia de estos compuestos
60 hidrosolubles residuales mejora la resistencia al ennegrecimiento/deslustre y la resistencia a la corrosión de la chapa 1. Su ausencia es inherente a los procedimientos según la invención como se detallará más adelante.

[0045] Preferentemente, la capa 13 no comprende ningún compuesto hidrosoluble residual de sodio, potasio o calcio, en particular ninguna sal soluble residual de cloruro de sodio, cloruro de potasio o cloruro de calcio. La ausencia
65 adicional de compuesto hidrosoluble residual de calcio permite mejorar aún más la resistencia al

ennegrecimiento/deslustre y la resistencia a la corrosión de la chapa 1. Su ausencia es inherente a variantes de los procedimientos según la invención como se detallará más adelante.

5 **[0046]** Más preferentemente, la capa 13 no comprende ningún compuesto hidrosoluble residual que no sea zinc y/o magnesio, en particular ninguna sal de cloruro residual que no sea cloruro de zinc y/o cloruro de magnesio. Su ausencia permite mejorar aún más la resistencia al ennegrecimiento/deslustre y la resistencia a la corrosión de la chapa 1. Su ausencia es inherente a variantes de los procedimientos según la invención como se detallará más adelante.

10 **[0047]** En términos de distribución superficial, la capa 13 tiene una distribución homogénea en toda la superficie del revestimiento 7, contrario a lo que se observa en dicho revestimiento expuesto a una atmósfera salina para la cual tiene lugar el desarrollo aleatorio de productos de corrosión de acuerdo con los defectos superficiales y la presencia de cloruros. Se entiende por distribución homogénea el hecho de que un análisis por espectroscopía de fluorescencia de rayos X, por medio de un aparato que tiene una ventana del orden de 1 cm², en cualquier punto de la superficie, revela la presencia de la capa 13. La homogeneidad de la capa 13 es inherente al hecho de que el revestimiento 7
15 está expuesto en su conjunto a una solución de tratamiento acuosa.

[0048] El peso de capa de la capa 13 se expresa midiendo el peso de la capa de cloro. Este último es mayor o igual a 1 mg/m² porque por debajo de 1 mg/m² el poder de cobertura de la capa 13 así formada no es suficiente para garantizar la ausencia de ennegrecimiento/deslustre durante el almacenamiento.

20 **[0049]** Preferentemente, el peso de la capa de cloro es inferior o igual a 70 mg/m². De hecho, el buen rendimiento obtenido con pesos de capa de menos de 70 mg/m² no justifica que se aumente aún más el peso de capa.

[0050] Más preferentemente, el peso de la capa de cloro está comprendido entre 8 y 60 mg/m².

25 **[0051]** La solución de tratamiento acuosa comprende iones cloruro Cl⁻ a una concentración superior o igual a 0,01 mol/L. Estos iones cloruro pueden provenir en particular de cloruro de zinc, cloruro de sodio, cloruro de potasio o incluso cloruro de calcio, dados a modo de ejemplos no limitantes.

30 **[0052]** Cuando se usa cloruro de sodio en la solución de tratamiento acuosa, si la concentración de cloruro de sodio es inferior a 0,58 g/L en la solución, se observa poca formación de hidroxiclорuro de zinc en la superficie. Esta concentración es equivalente a 0,01 mol/L de Cl⁻ y, más generalmente, es importante, por tanto, que la concentración de iones Cl⁻ sea superior o igual a 0,01 mol/L, y preferentemente superior o igual a 0,07 mol/L.

35 **[0053]** Además, la concentración de iones cloruro es preferentemente inferior o igual a 1 mol/L. De hecho, en el caso del uso de cloruro de sodio, a concentraciones superiores a 58 g/L, se observa una reducción en el rendimiento para la formación de la capa 13.

40 **[0054]** En una realización preferida, la solución de tratamiento acuosa comprende además iones Zn²⁺ a una concentración mayor o igual a 0,005 mol/L, lo que hace posible obtener una deposición más homogénea. En este caso, la solución de tratamiento acuosa se prepara, por ejemplo, disolviendo cloruro de zinc en agua pura.

[0055] En una realización preferida, la solución de tratamiento acuosa comprende además iones Mg²⁺. Como se indica anteriormente, estos iones contribuyen a una mejor estabilización de la capa de hidroxiclорuro de zinc que se forma al reaccionar con los carbonatos en lugar de la simonkolleite. La adición de iones Mg²⁺ en la solución de tratamiento acuosa además de los iones Mg²⁺ resultantes de la disolución parcial del revestimiento 7 hace posible retrasar aún más el riesgo de carbonatación de la capa 13 durante el almacenamiento de la chapa tratada. Preferentemente, los iones Mg²⁺ se agregan a la solución acuosa en forma de sulfato de magnesio o cloruro de magnesio. Preferentemente, la concentración de los iones Mg²⁺ está comprendida entre 5.10⁻⁵ y 0,25 mol/L. Cuando
45 se usa una solución de sulfato de magnesio, la adición de iones Mg²⁺ se realizará preferentemente de modo que la relación molar Mg²⁺/Cl⁻ sea inferior al 10 % para limitar la formación de hidroxisulfato de zinc.

[0056] Cuando se usa una solución de cloruro de zinc, la adición de iones Mg²⁺ se realizará preferentemente de modo que la relación molar Mg²⁺/Zn²⁺ sea cercana a la relación molar Mg/Zn del revestimiento 7. De hecho, se ha
55 observado que la elección de dicha relación molar promueve la estabilización de la capa 13.

[0057] En una realización preferida, la solución de tratamiento acuosa no comprende ninguna sal de cloruro que no sea cloruro de zinc y/o cloruro de magnesio. A modo de ejemplo no limitativo, la solución acuosa no comprende cloruro de aluminio, cloruro de calcio, cloruro de manganeso, cloruro de hierro, cloruro de cobalto, cloruro de níquel, cloruro de cobre o cloruro de estaño. La ausencia de sales de cloruro que no sean cloruro de zinc y/o cloruro de magnesio permite evitar la presencia de sodio, potasio, calcio y otros cationes, que forman compuestos hidrosolubles residuales en la capa 13 y, en consecuencia, alteran la resistencia al ennegrecimiento/deslustre y la resistencia a la corrosión de la chapa 1.

65 **[0058]** Preferentemente, la solución de tratamiento acuosa se aplica a la salida de la línea de galvanización o

deposición al vacío antes de que se desarrolle cualquier óxido superficial y modifique la reactividad de la superficie del revestimiento 7.

5 **[0059]** Según una primera realización de la capa 13, la solución de tratamiento acuosa se aplica simplemente poniéndola en contacto con el revestimiento 7, por ejemplo, por inmersión, pulverización o recubrimiento. Preferentemente, la solución de tratamiento acuosa se aplica a la superficie del revestimiento 7 en forma de una película líquida. En este caso, es en esta película líquida donde tienen lugar las reacciones 1) y 2) detalladas anteriormente.

10 **[0060]** Según este primer modo, el pH de la solución de tratamiento acuosa corresponde entonces preferentemente al pH natural de la solución, sin adición de base o de ácido, es decir, generalmente entre 4 y 7.

15 **[0061]** Preferentemente, la solución de tratamiento acuosa se aplica al revestimiento 7, en condiciones de temperatura, de tiempo de contacto con el revestimiento 7, de concentración de iones Cl^- ajustados de modo que la capa 13 tenga un peso de capa de cloro mayor o igual a 1 mg/m^2 .

20 **[0062]** Asimismo, la temperatura de la solución de tratamiento acuosa está comprendida entre 20 y 60 °C y el tiempo de contacto de la solución de tratamiento acuosa con el revestimiento 7 está comprendido entre 2 segundos y 2 minutos.

25 **[0063]** Ventajosamente, la solución de tratamiento acuosa se aplica en condiciones de temperatura, de tiempo de contacto con el revestimiento 7 y de concentración de iones Cl^- ajustados de modo que la capa 13 tenga un peso de capa de cloro comprendido entre 8 y 60 mg/m^2 .

30 **[0064]** Preferentemente, la solución de tratamiento acuosa usada para esta primera realización comprende cloruro de zinc. La elección del zinc como catión hace posible evitar la presencia de sodio o potasio capaces de formar compuestos hidrosolubles en la capa de hidroxidocloruro de zinc. Preferentemente, la solución de tratamiento acuosa contiene entre 10 y 80 g/L de cloruro de zinc ZnCl_2 , correspondiente a una concentración de iones Cl^- comprendida entre 0,14 y 1,2 mol/L. De hecho, se descubrió que, en este rango de concentración, la tasa de deposición estaba poco influenciada por el valor de la concentración.

35 **[0065]** Preferentemente, la solución de tratamiento acuosa usada para esta primera realización no comprende ninguna sal de cloruro que no sea cloruro de zinc y/o cloruro de magnesio. La ausencia de sales de cloruro que no sean cloruro de zinc y/o cloruro de magnesio permite evitar la presencia de sodio, potasio, calcio y otros cationes, que forman compuestos hidrosolubles residuales en la capa de hidroxidocloruro de zinc y, en consecuencia, alteran la resistencia al ennegrecimiento/deslustre y la resistencia a la corrosión de la chapa 1. Asimismo, la capa 13 formada en particular no comprende ningún compuesto hidrosoluble residual de cloruro de sodio, a diferencia de lo que se observa en los revestimientos 7 expuestos a una atmósfera corrosiva en un medio natural o en un ensayo acelerado.

40 **[0066]** Según una variante de esta realización, la solución de tratamiento acuosa contiene un agente oxidante de zinc, tal como el agua oxigenada. Este agente oxidante puede tener un efecto acelerador muy marcado a baja concentración. Se descubrió que agregar solo 0,03 % o $8 \cdot 10^{-3}$ mol/L de agua oxigenada o $2 \cdot 10^{-4}$ moles/L de permanganato de potasio en la solución permitía duplicar (aproximadamente) la tasa de deposición. Por el contrario, se descubrió que concentraciones 100 veces mayores ya no permiten obtener esta mejora en la tasa de deposición.

[0067] Después de la aplicación de la solución de tratamiento acuosa y antes del secado, la capa depositada 13 es adherente. El secado se ajusta para eliminar el agua residual de la deposición.

50 **[0068]** Entre la etapa de aplicación y la etapa de secado, la chapa 1 se enjuaga preferentemente de modo que se elimine la parte soluble de la deposición obtenida. La ausencia de enjuague y la obtención de una deposición que pueda disolverse parcialmente en agua que resulta del mismo no son muy perjudiciales para la resistencia a la corrosión durante el almacenamiento, siempre que la deposición obtenida comprenda una capa 13 insoluble en agua (lo que permite la simonkolleite) y no comprenda ningún compuesto hidrosoluble residual de sodio o potasio.

55 **[0069]** Según una segunda realización de la capa 13, la solución de tratamiento acuosa se aplica al revestimiento 7 bajo polarización anódica.

60 **[0070]** En este caso, el pH de la solución de tratamiento acuosa está comprendido entre 7 y 10. Si el pH de la solución es inferior a 7, no forma hidroxidocloruros adherentes en la superficie a tratar. Si el pH de la solución es superior a 10, el hidroxidocloruro se redissuelve y/o descompone.

65 **[0071]** Preferentemente, la solución de tratamiento acuosa se aplica al revestimiento 7 ajustando la cantidad de cargas eléctricas que circulan durante el tratamiento de modo que la capa 13 tenga un peso de capa de cloro mayor o igual a 1 mg/m^2 .

- [0072]** La densidad de carga aplicada está comprendida entre 10 y 100 C/dm² de superficie a tratar.
- [0073]** Preferentemente, la deposición de la capa 13 debe realizarse bajo una densidad de corriente de polarización alta, en particular mayor de 20 A/dm² y, por ejemplo, de 200 A/dm².
- [0074]** Como contraelectrodo, se puede utilizar un cátodo de titanio.
- [0075]** La temperatura de la solución de tratamiento acuosa está generalmente comprendida entre 20 °C y 60 °C. Preferentemente, se procede a una temperatura mayor o igual a 40 °C, para aumentar la conductividad de la solución y reducir las pérdidas óhmicas.
- [0076]** Después de la formación de la capa 13 según esta otra realización, la superficie tratada se enjuaga con abundante agua desmineralizada. Esta etapa de enjuague permite eliminar los reactivos alcalinos en la superficie de la deposición, lo que causaría problemas de corrosión. Este enjuague también permite eliminar de la capa 13 cualquier sal hidrosoluble residual de calcio, potasio o de cualquier otro catión asociado a los iones cloruro en la composición de la solución de tratamiento acuosa. Este enjuague permite de este modo, según esta segunda realización, que la naturaleza de la(s) sal(es) de cloruro utilizada(s) en la solución de tratamiento no sea limitativa.
- [0077]** En el contexto de estas dos realizaciones de la capa 13, la aplicación de la solución de tratamiento acuosa al revestimiento 7 se lleva a cabo preferentemente mientras el sustrato 3 revestido con el revestimiento 7 se encuentra en desplazamiento en forma de tira. En particular, la aplicación se realiza en la salida de la línea de galvanizado o en la salida de la línea de deposición al vacío, preferentemente entre la etapa de laminado de acabado y el devanado. La implementación del procedimiento de tratamiento en una tira metálica en desplazamiento tiene la ventaja de proteger el revestimiento 7 desde su fabricación y antes de exponerlo a diversos medios ambientales.
- [0078]** Después de la producción de la capa 13 según una de las realizaciones descritas anteriormente, se puede lubricar opcionalmente la capa 13 de la chapa 1.
- [0079]** Esta lubricación puede garantizarse aplicando a la capa 13 una película de aceite (no representada) con un peso de capa inferior a 2 g/m².
- [0080]** Para ilustrar la invención, se han realizado ensayos que se van a describir a continuación a modo de ejemplos no limitativos.
- [0081]** Las chapas de acero laminadas en frío de 0,7 mm de espesor se revistieron previamente mediante galvanizado por inmersión de un revestimiento 7 de aproximadamente 7 mm de espesor y que comprende aproximadamente 3 % en peso de magnesio y aproximadamente 3,7 % en peso de aluminio, siendo el resto zinc y las impurezas inevitables.
- [0082]** Se aplicaron dos soluciones de tratamiento acuosas mediante recubrimiento centrífugo a temperatura ambiente en las chapas revestidas. La primera solución contenía 19,1 g/L de cloruro de zinc ZnCl₂. La segunda contenía 19,1 g/L de cloruro de zinc y 3 g/L de sulfato de magnesio heptahidratado. A modo de comparación, parte de las chapas revestidas no ha sido tratada.
- [0083]** El tiempo de contacto fue de aproximadamente 15 segundos. El peso de la capa de cloro obtenido fue de aproximadamente 42 mg/m², medido por espectroscopía de fluorescencia de rayos X.
- [0084]** Parte de las chapas revestidas, tratadas y no tratadas, se engrasó finalmente con aceite Quaker® 6130 con un peso de capa de aproximadamente 1 g/m².
- [0085]** La protección temporal de estas chapas se evaluó mediante una prueba de envejecimiento en exposición natural bajo cubierta según la norma VDA 230-213 (duración de la prueba 12 semanas). De hecho, se comprobó que una prueba de humidotermia no permite reproducir el fenómeno de deslustre observado en condiciones naturales de almacenamiento.
- [0086]** El monitoreo de la evolución del deslustre durante la prueba se realizó mediante un colorímetro que mide la diferencia de luminancia (medición de ΔL^*). El valor umbral de ΔL^* correspondiente a la aparición del deslustre se estableció en 3.
- [0087]** Los resultados obtenidos respectivamente con la primera solución de tratamiento y la segunda solución de tratamiento se muestran respectivamente en las figuras 2 y 3 donde el tiempo, en semanas, se representa en la abscisa y la evolución de ΔL^* se representa en la ordenada.
- [0088]** Las diferentes curvas se identifican mediante los siguientes símbolos en cada una de las figuras 2 y 3:

- : chapa sin capa 13 ni engrase,
- ▲: chapa sin capa 13 pero engrasada,
- : chapa con capa 13 y engrasada,
- 5 ◆: chapa con capa 13 sin engrase.

[0089] Estos resultados muestran la ventaja de las capas 13 para la protección temporal contra el deslustre de los revestimientos 7 que comprenden zinc, magnesio y aluminio, ya que todas las chapas con una capa 13 tienen una cinética de deslustre ralentizada en comparación con las chapas sin capa 13, ya sea que la chapa 13 esté engrasada o no.

[0090] Aunque la invención se ha presentado para su uso en el campo de la automoción, resulta evidente que no se limita a este campo y que se puede emplear en cualquier pieza de acero independientemente de su uso final.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de una tira metálica en desplazamiento (3) que comprende las etapas según las cuales:
 - 5 - se suministra una tira de acero (3), revestida en al menos una de sus caras (5) con un revestimiento (7) que comprende de 0,1 a 20 % en peso de magnesio, opcionalmente de 0,1 a 20 % en peso de aluminio, siendo el resto zinc, posibles impurezas vinculadas al procedimiento y opcionalmente uno o más elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr y Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 %,
 - 10 - se aplica al revestimiento (7) una solución de tratamiento acuosa que comprende al menos 0,01 mol/L de cloruro de zinc y que no comprende cloruro de sodio ni cloruro de potasio, por simple contacto, estando adaptada la concentración de iones cloruro Cl⁻ para formar en el revestimiento (7) una capa (13) a base de hidroxiclorigenito de zinc que tiene un peso de capa de cloro de al menos 1 mg/m², no comprendiendo la capa (13) ni hidrocincita ni hidroxicarbonatos mixtos de zinc y aluminio; estando comprendida la temperatura de la solución acuosa entre 20 y 60 °C y estando comprendido el tiempo de contacto con el revestimiento entre 2 segundos y 2 minutos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 que comprende una etapa de secado adicional después de la aplicación de la solución acuosa de tratamiento.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la solución de tratamiento acuosa comprende además iones Mg²⁺ a una concentración comprendida entre 5.10⁻⁵ y 0,25 mol/L.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que los iones Mg²⁺ se agregan a la solución acuosa en forma de cloruro de magnesio.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la solución de tratamiento acuosa no comprende ninguna sal de cloruro que no sea cloruro de zinc y/o cloruro de magnesio.
6. Procedimiento de tratamiento de una tira metálica en desplazamiento (3) que comprende las etapas según las cuales:
 - 35 - se suministra una tira de acero (3), revestida en al menos una de sus caras (5) con un revestimiento (7) que comprende de 0,1 a 20 % en peso de magnesio, opcionalmente de 0,1 a 20 % en peso de aluminio, siendo el resto zinc, posibles impurezas vinculadas al procedimiento y opcionalmente uno o más elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr y Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 %,
 - 40 - se aplica una solución de tratamiento acuosa de pH comprendido entre 7 y 10 que comprende al menos 0,01 mol/L de iones cloruro Cl⁻ bajo polarización anódica al revestimiento (7) para formar en el revestimiento (7) una capa (13) a base de hidroxiclorigenito de zinc que tiene un peso de capa de cloro de al menos 1 mg/m², no comprendiendo la capa (13) ni hidrocincita ni hidroxicarbonatos mixtos de zinc y aluminio, estando comprendida dicha cantidad de carga entre 10 y 100 C/dm²,
 - la superficie tratada se enjuaga.
7. Procedimiento según la invención 6 que comprende una etapa de secado adicional después del enjuague.
8. Chapa (1) que comprende un sustrato de acero (3) revestido en al menos una de sus caras (5) con un revestimiento (7) que comprende de 0,1 a 20 % en peso de magnesio, opcionalmente de 0,1 a 20 % en peso de aluminio, siendo el resto zinc, posibles impurezas vinculadas al procedimiento y opcionalmente uno o más elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr y Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 %, estando el propio revestimiento (7) recubierto con una capa (13) a base de hidroxiclorigenito de zinc que tiene un peso de capa de cloro de al menos 1 mg/m², no comprendiendo la capa (13) ni hidrocincita ni hidroxicarbonatos mixtos de zinc y aluminio, ni compuestos hidrosolubles de sodio o potasio.
9. Chapa según la reivindicación 8, en la que el revestimiento (7) comprende además aluminio para un contenido en peso comprendido entre 0,1 y 20 %.
10. Chapa según la reivindicación 8, en la que el revestimiento (7) comprende entre 14 y 18 % en peso de magnesio, siendo el resto zinc.
11. Chapa según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en la que el peso de la capa de cloro es inferior a 70 mg/m².
12. Chapa según la reivindicación 11, en la que el peso de la capa de cloro está comprendido entre 8 y 60

mg/m².

13. Chapa según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en la que la capa (13) tiene una distribución homogénea sobre toda la superficie del revestimiento (7).

5 14. Chapa según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en la que la capa (13) no comprende además ningún compuesto hidrosoluble de calcio.

15. Chapa según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en la que la capa (13) no comprende ningún compuesto hidrosoluble que no sea zinc y/o magnesio.

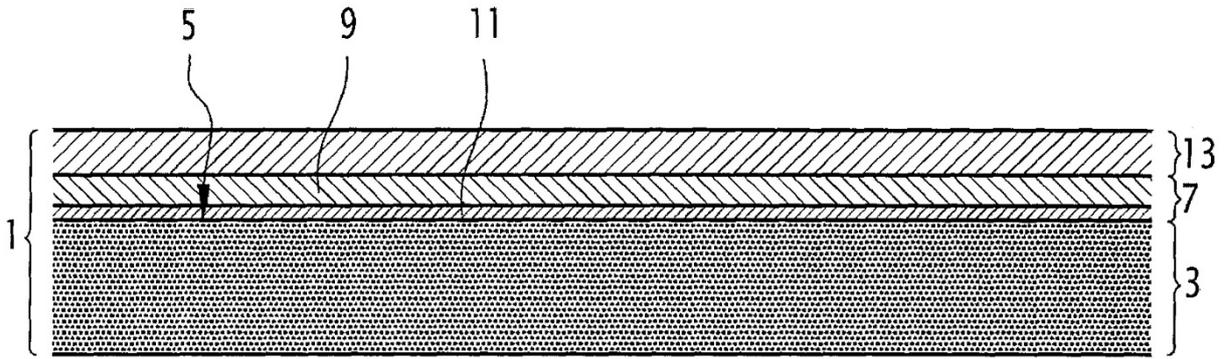


Figura 1

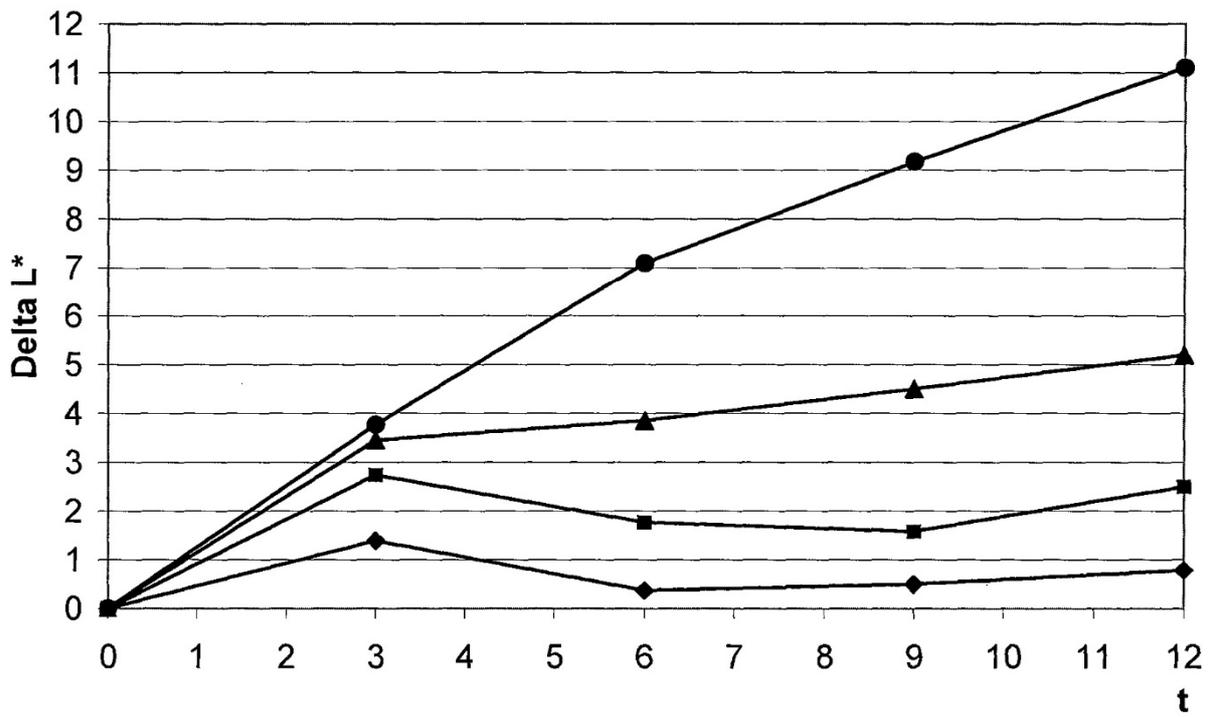


Figura 2

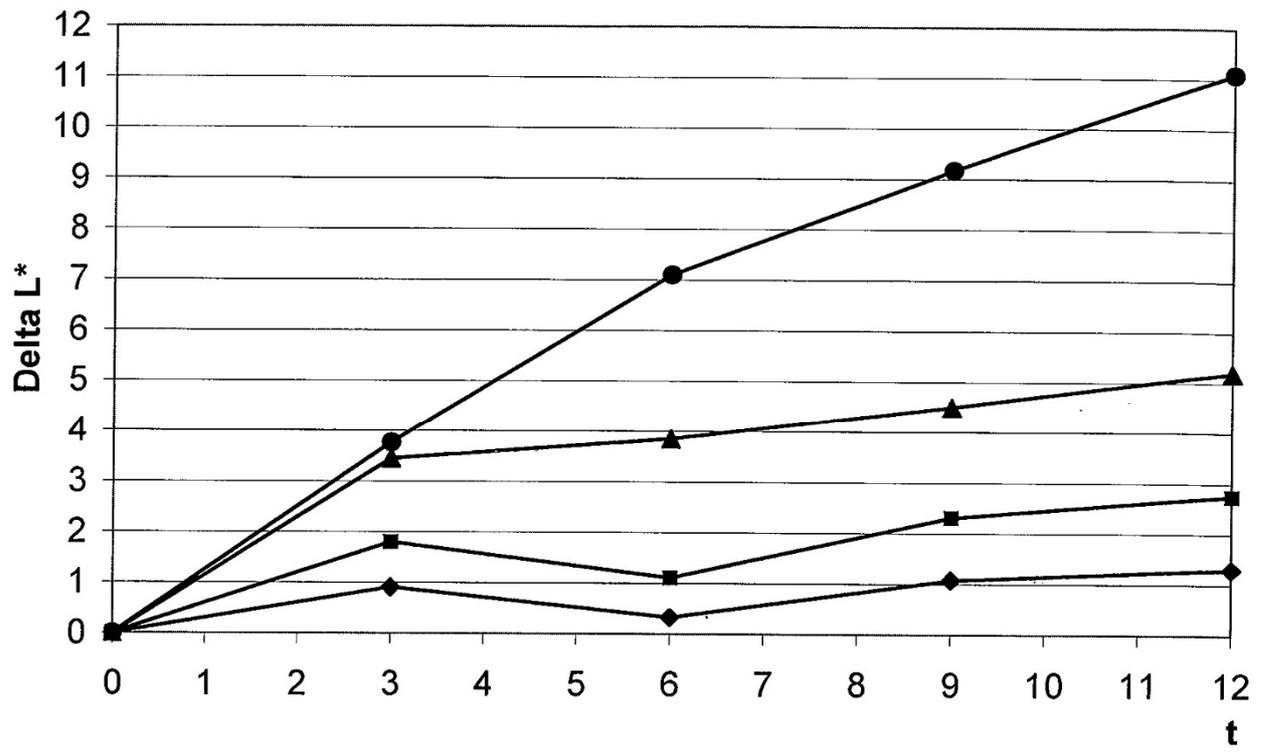


Figura 3