

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 663**

51 Int. Cl.:

C23C 2/06 (2006.01)

C23C 2/26 (2006.01)

C23C 22/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2013 PCT/IB2013/053286**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13160871**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2013 E 13727384 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 2841615**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una chapa con revestimientos de aceite de zinc y la correspondiente chapa**

30 Prioridad:

25.04.2012 WO PCT/FR2012/050906

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

01.03.2021

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL (100.0%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**MACHADO AMORIM, TIAGO;
RICHARD, JOËLLE;
JACQUESON, ERIC;
LHERMEROULT, AUDREY;
FELTIN, PASCALE;
LEMAIRE, JEAN-MICHEL;
DIEZ, LUC y
MATAIGNE, JEAN-MICHEL**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 808 663 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de una chapa con revestimientos de aceite de znalmg y la correspondiente chapa

5 **[0001]** A continuación se describe una chapa que comprende un sustrato de acero que presenta dos caras revestidas cada una con un revestimiento metálico que comprende zinc, magnesio y aluminio.

[0002] Tales chapas están particularmente destinadas a la fabricación de piezas para la industria automovilística, sin estar limitadas a ella.

10

[0003] Los revestimientos metálicos que comprenden esencialmente zinc y aluminio en baja proporción (típicamente del orden del 0,1% en peso) se utilizan tradicionalmente por su buena protección contra la corrosión. Actualmente, compiten con estos revestimientos metálicos los revestimientos que comprenden zinc, magnesio y aluminio.

15

[0004] Tales revestimientos metálicos serán designados aquí globalmente con el término de revestimientos zinc- aluminio-magnesio o ZnAlMg.

[0005] La adición de magnesio 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.

20

[0006] El documento US2010/055344 describe una chapa de acero recubierta de ZnAlMg que se somete a etapas de *skin-pass*, aplicación de aceite, limpieza alcalina y posterior aplicación de una capa primaria y laca. La solicitud JP2003/013192 describe una chapa de acero recubierta de ZnAlMg sometida a un *skin-pass* y posterior aplicación de aceite. La solicitud JP2007/131906 describe un procedimiento para la preparación de chapas de acero revestidas y barnizadas con ZnAlMg que comprende las etapas de proporcionar chapas de acero revestidas con ZnAlMg, someterlas a pulido, oxidar la superficie por inmersión en una solución alcalina, opcionalmente sumergirlas en una solución de ácido sulfúrico que contenga iones de Co y/o Ni, opcionalmente cromarlas, y luego aplicar un barniz.

25

[0007] Las bobinas de chapas con tales revestimientos en la superficie pueden permanecer en ocasiones en hangares de almacenamiento durante varios meses y esta superficie no debe alterarse por la aparición de una corrosión de la superficie antes de ser conformadas por el usuario final. En particular, no debe aparecer ningún inicio de corrosión sea cual sea el entorno de almacenamiento, incluso en caso de exposición al sol y/o a un entorno húmedo o salino.

30

[0008] Los productos galvanizados estándar, es decir, los que tienen revestimientos compuestos principalmente de zinc y aluminio en pequeñas proporciones, también están sujetos a estas tensiones y están recubiertos con un aceite protector que generalmente es suficiente para proporcionar protección contra la corrosión en el almacenamiento.

35

[0009] Sin embargo, con las chapas recubiertas de ZnAlMg, los actuales inventores han observado fenómenos de humectación del aceite protector y de deslumbre, en particular de toda la superficie que ya no está cubierta de aceite.

40

[0010] Un objeto de la invención es mejorar la protección temporal de las chapas recubiertas de ZnAlMg.

[0011] A estos efectos, un primer objeto de la invención es un procedimiento según la reivindicación 1.

50 **[0012]** El procedimiento puede asimismo comprender las características de las reivindicaciones 2 a 14, tomadas aisladamente o en combinación.

[0013] La solicitud describe una chapa 1 que presenta dos caras 5 revestidas cada una por un revestimiento metálico 7 que comprende zinc, aluminio y magnesio, y por una capa de aceite, los revestimientos metálicos 7 comprenden entre un 0,1 y un 20% en peso de aluminio y entre un 0,1 y un 10% en peso de magnesio, la chapa se obtiene por el procedimiento descrito.

55

[0014] A continuación, se va a ilustrar la invención con ejemplos dados a título indicativo y no limitativo, y en referencia a las figuras anexas en las que:

60

- la figura 1 es una vista esquemática en corte que ilustra la estructura de una chapa obtenida por el procedimiento descrito; y
- las figuras 2 y 3 muestran resultados de análisis por espectroscopia XPS de las superficies exteriores de los revestimientos metálicos;
- 65 - la figura 4 es una instantánea que ilustra el fenómeno de la deshumidificación; y

- la figura 5 presenta curvas que ilustran los resultados de pruebas de envejecimiento en exposición natural bajo cubierta realizadas en diferentes probetas de chapas tratadas según la invención o no tratadas.

- 5 **[0015]** La chapa 1 de la figura 1 comprende un sustrato 3 de acero recubierto sobre cada una de sus dos caras 5 con un recubrimiento metálico 7.
- [0016]** Se observará que los espesores relativos del sustrato 3 y de los recubrimientos 7 que lo recubren no se han respetado en la figura 1 para facilitar la representación.
- 10 **[0017]** Los recubrimientos 7 presentes en las dos caras 5 son análogos y a continuación se describirá uno solo en detalle.
- [0018]** El revestimiento 7 presenta generalmente un espesor inferior o igual a 25 μm y persigue, de manera clásica, proteger el sustrato 3 de la corrosión.
- 15 **[0019]** El revestimiento 7 comprende zinc, aluminio y magnesio. En particular se prefiere que el revestimiento 7 comprenda entre un 0,1 y un 10% en peso de magnesio y entre un 0,1 y un 20% en peso de aluminio.
- [0020]** Aún más preferentemente, el revestimiento 7 comprende más de un 0,3 % en peso de magnesio e incluso entre un 0,3 % y un 4 % en peso de magnesio y/o entre un 0,5% y 11%, incluso entre 0,7% y 6% en peso de aluminio, incluso entre 1% y 6% en peso de aluminio.
- 20 **[0021]** Más preferentemente, la proporción másica Mg/Al entre el magnesio y el aluminio en el revestimiento 7 es estrictamente inferior o igual a 1, preferentemente estrictamente inferior a 1, e incluso estrictamente inferior a 0,9.
- 25 **[0022]** Para realizar la chapa 1, se puede proceder, por ejemplo, de la siguiente manera.
- [0023]** Se utiliza un sustrato 3 obtenido por ejemplo por laminado en caliente y después en frío. El sustrato 3 está en forma de una banda que se hace desfilir en un baño para depositar los revestimientos 7 por templado en caliente.
- 30 **[0024]** El baño es un baño de zinc fundido que contiene magnesio y aluminio. El baño también puede contener hasta un 0,3% en peso de cada uno de los elementos opcionales de adición tales como Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr o Bi.
- 35 **[0025]** Estos diferentes elementos pueden permitir, entre otros, mejorar la ductilidad o la adhesión de los revestimientos 7 al sustrato 3. El experto en la materia que conoce sus efectos sobre las características de los revestimientos 7 sabrá emplearlos en función del objeto complementario buscado. 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 5% en peso y generalmente comprendido entre un 2 y un 4% en peso.
- 40 **[0026]** Después del depósito de los revestimientos 7, el sustrato 3 por ejemplo se expande mediante boquillas que proyectan un gas a uno y otro lado del sustrato 3. A continuación se dejan enfriar los revestimientos 7 de manera controlada.
- 45 **[0027]** La banda así tratada se puede someter a continuación a una etapa denominada de skin-pass que permite endurecerla mecánicamente para borrar el nivel de elasticidad, fijar las características mecánicas y conferirle una rugosidad adaptada a las operaciones posteriores a las que se somete la chapa.
- 50 **[0028]** El medio de ajuste de la operación de skin-pass es el índice de alargamiento que debe ser suficiente para alcanzar los objetivos y como mínimo para conservar la capacidad de deformación ulterior. El índice de alargamiento está comprendido habitualmente entre un 0,3 y un 3%, y preferentemente entre un 0,3 y un 2,2%.
- 55 **[0029]** Las superficies exteriores 15 de los revestimientos 7 son cubiertas de aceite para proporcionar una protección temporal. Los aceites utilizados pueden ser convencionalmente aceites cuáqueros o Fuchs y el peso de las capas de aceite depositadas en cada superficie exterior 15 es, por ejemplo, menor o igual a 5 g/m^2 . Las capas de aceite depositadas no se muestran en la figura 1.
- 60 **[0030]** 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.
- [0031]** Los análisis por espectroscopia XPS (X ray Photoemission Spectroscopy) de las superficies exteriores 15 de los revestimientos 7 mostraron la presencia preponderante de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio, incluso cuando los revestimientos 7 tienen contenidos en aluminio y en magnesio similares.
- 65

- 5 **[0032]** 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.
- 10 **[0033]** 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. Resulta que estas capas tienen un espesor de unos pocos nm.
- [0034]** 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 de los revestimientos 7.
- 15 **[0035]** 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.
- 20 **[0036]** La muestra analizada en la figura 2 corresponde a revestimientos 7 que comprenden un 3,7% en peso de aluminio y un 3% en peso de magnesio y están sometidos a una etapa clásica de skin-pass con un índice de alargamiento del 0,5% mientras que la muestra de la figura 3 no ha sido sometida a una tal etapa.
- 25 **[0037]** 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.
- [0038]** 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 desengrasados alcalinos clásicos y los tratamientos de superficie clásicos.
- 30 **[0039]** Al mismo tiempo, los inventores descubrieron que la chapa recubierta de ZnAlMg tiene una baja capacidad de humectación por el aceite. Esto da lugar visualmente a un depósito de aceite protector en forma de gotitas, mientras que en los revestimientos galvanizados convencionales es continuo o en forma de película.
- 35 **[0040]** Los inventores también han observado fenómenos de deshumeración del aceite depositado, de manera que ciertas zonas ya no están cubiertas de aceite. Esta zona está designada por la referencia 41 en la figura 4. Por lo tanto, la protección temporal es heterogénea.
- [0041]** Además, los fenómenos de deslumbre, relacionados o no con la deshumeración, pueden aparecer
- 40 después de algunas semanas en determinadas condiciones de almacenamiento.
- [0042]** Por último, los inventores descubrieron que estas desventajas podían reducirse o incluso eliminarse, y que se podía mejorar la protección temporal incluyendo en el proceso de fabricación de la chapa 1 una etapa de alteración de las capas de óxido de magnesio o hidróxido de magnesio presentes en las superficies exteriores 15 de
- 45 los revestimientos 7, antes de la aplicación del aceite.
- [0043]** Esta etapa de alteración puede llevarse a cabo por los medios descritos en la reivindicación 1, como, por ejemplo, la aplicación de esfuerzos mecánicos.
- 50 **[0044]** Tales esfuerzos mecánicos se aplican mediante una aplanadora, un dispositivo de cepillado o un dispositivo de granallado.
- [0045]** A causa solamente de su acción, estos esfuerzos mecánicos 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
- 55 eliminar parte o la totalidad de estas capas.
- [0046]** Asimismo, una aplanadora, que se caracteriza por la aplicación de una deformación plástica por curvado entre rodillos, puede 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.
- 60 **[0047]** La aplicación de esfuerzos mecánicos en las superficies exteriores 15 de los revestimientos metálicos 7 puede combinarse con la aplicación de una solución ácida o la aplicación de un desengrasado, por ejemplo a base de una solución alcalina, en las superficies exteriores 15.
- 65 **[0048]** La solución ácida tiene por ejemplo un pH comprendido entre 1 y 4, preferentemente entre 1 y 3,5,

preferentemente entre 1 y 3 y aún más preferentemente entre 1 y 2. Esta solución puede comprender por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

5 **[0049]** La duración de aplicación de la solución ácida puede estar comprendida entre 0,2 s y 30 s, más preferentemente entre 0,2 s y 15 s, y más preferentemente entre 0,5 s y 15 s en función del pH de la solución, del momento y de la manera en que se aplica.

10 **[0050]** Esta solución puede aplicarse por inmersión, aspersion 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 de secado.

[0051] Más generalmente, se pueden alterar las capas de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio aplicando una solución ácida y sin aplicar esfuerzos mecánicos.

15 **[0052]** El objeto de la eventual etapa de desengrasado es limpiar las superficies exteriores 15 y por tanto eliminar los restos de suciedad orgánica, de partículas metálicas y de polvo.

20 **[0053]** Preferentemente, esta etapa no modifica la naturaleza química de las superficies exteriores 15, excepto la alteración de una posible capa de óxido/hidróxido de aluminio de superficie. Así, la solución empleada para esta etapa de desengrasado es no oxidante. Por tanto no se forma óxido de magnesio o hidróxido de magnesio en las superficies exteriores 15 durante la etapa de desengrasado y más generalmente antes de la etapa de aplicación del aceite.

25 **[0054]** Si se utiliza una etapa de desengrasado, se produce antes o después de la etapa de aplicación de la solución ácida. La eventual etapa de desengrasado y la etapa de aplicación de la solución ácida se producen antes de una eventual etapa de tratamiento de superficie, es decir, una etapa que permite formar en las superficies exteriores 15 capas (no representadas) que mejoren la resistencia a la corrosión y/o la adherencia de otras capas posteriormente depositadas en las superficies exteriores 15.

30 **[0055]** Una tal etapa de tratamiento de superficie comprende la aplicación en las superficies exteriores 15 de una solución de tratamiento de superficie que reaccione químicamente con las superficies exteriores 15. En ciertas variantes, esta solución es una solución de conversión y las capas formadas son capas de conversión.

35 **[0056]** Preferentemente, la solución de conversión no contiene cromo. Se puede tratar así de una solución a base de ácido hexafluorotánico o hexafluorozircónico.

40 **[0057]** En el caso en el que la aplicación de esfuerzos mecánicos se combina con la aplicación de una solución ácida, los esfuerzos mecánicos se aplicarán preferentemente antes de la solución ácida o cuando esta está presente en las superficies exteriores 15 para favorecer la acción de la solución ácida.

[0058] En ese caso, los esfuerzos mecánicos pueden ser menos intensos.

45 **[0059]** En una variante, la etapa de aplicación de la solución ácida y la etapa de tratamiento de superficie se mezclan.

[0060] En ese último caso, la solución de tratamiento de superficie es ácida. En ese caso en concreto, el pH puede ser estrictamente superior a 3, en concreto si la solución de tratamiento de superficie se aplica a una temperatura superior a 30°C.

50 **[0061]** Para ilustrar la invención, se han realizado diferentes ensayos que se van a describir a continuación a modo de ejemplo no limitativo.

55 **[0062]** Los ensayos se realizaron con una chapa 1 cuyo sustrato 3 es un acero recubierto de revestimientos 7 que comprende un 3,7% de aluminio y un 3% de magnesio, el resto está constituido por zinc e impurezas inherentes al procedimiento. Estos revestimientos tienen un grosor de aproximadamente 10 µm. Las muestras de la chapa 1 fueron aceitadas con aceite Fuchs 4107S y un gramaje de 1g/m².

60 **[0063]** Como se resume en la tabla 1 infra, algunas muestras se habían sometido previamente a un desengrase alcalino y/o a la aplicación de una solución ácida. En este último caso, se indica la naturaleza del ácido, el pH de la solución y la duración de la aplicación. Las soluciones ácidas estaban a temperatura ambiente. Las muestras, una vez aceitadas, se observaron primero a simple vista para evaluar la naturaleza continua o discontinua de la capa de aceite depositada.

Tabla 1

Muestra	Desengrase alcalino	Tipo de ácido	pH	Duración de la exposición al ácido en s	Distribución del aceite observada a simple vista
1	/	/	/	/	Discontinua
2	Gardoclean S5117 a 25g/l a una temperatura de 55°C, aplicado durante 15 s,	HCl	2	5	Continua
3	/	HCl	2	5	Continua
4	/	HCl	1	5	Continua
5	/	HCl	2	10	Continua
6	/	H2SO4	2	5	Continua

5 **[0064]** La aplicación de una solución ácida, posiblemente combinada con un desengrase alcalino, mejora así la distribución del aceite y, por tanto, la protección temporal. Estas observaciones visuales también fueron confirmadas por el análisis por espectroscopia Raman de las superficies exteriores de las muestras.

10 **[0065]** Las muestras 1 a 6 también se expusieron a la atmósfera ambiente durante 12 semanas en las condiciones descritas en VDA230-213 para evaluar su protección temporal.

[0066] El monitoreo de la evolución del deslustre durante la prueba se realizó mediante un colorímetro que mide la diferencia de luminancia (medición de ΔL^*). Toda diferencia de luminancia superior a 2 durante el período de 12 semanas se considera detectable a simple vista y debe evitarse.

15 **[0067]** Los resultados obtenidos para las muestras 1 a 6 se muestran respectivamente en la figura 5, donde el tiempo, en semanas, se traza en la abscisa y la evolución de ΔL^* se traza en las ordenadas.

20 **[0068]** La muestra 1 (curva 51 en la figura 5), que es la referencia, muestra un ΔL mayor que 2, que es consistente con la distribución discontinua de aceite observada visualmente.

[0069] Las muestras 2 a 6 (curvas 52 a 56, respectivamente, en la figura 5) muestran una variación de la luminiscencia inferior a 2, por lo que es imperceptible a simple vista.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para mejorar la protección temporal de una chapa metálica (1) de dos caras (5) recubiertas cada una de ellas con un revestimiento metálico (7) compuesto de zinc, entre el 0,1 y el 20% en peso de aluminio y entre el 0,1 y el 10% en peso de magnesio, habiendo sido obtenidos los revestimientos metálicos (7) mediante el enfriamiento de un sustrato de acero (3) de dos caras (5) en un baño y a continuación por enfriamiento, el procedimiento comprende una etapa de alteración de las capas de óxido de magnesio o hidróxido de magnesio formadas en las superficies exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7) mediante la aplicación de una solución ácida a las superficies exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7) y/o mediante la aplicación de esfuerzos mecánicos aplicados por una aplanadora, un dispositivo de cepillado o un dispositivo de granallado a las superficies exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7), antes de depositar una capa de aceite en las superficies exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los revestimientos metálicos (7) comprenden entre un 0,3 y un 10%, preferentemente entre un 0,3 y un 4% en peso de magnesio.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los revestimientos metálicos (7) comprenden 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.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción másica entre el magnesio y el aluminio en los revestimientos metálicos (7) es inferior o igual a 1, preferentemente estrictamente inferior a 1, y más preferentemente estrictamente inferior a 0,9.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende, además, una etapa de desengrasado por aplicación de una solución alcalina en las superficies exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7).
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende, además una etapa de tratamiento de la superficie por aplicación de una solución de tratamiento ácida en las superficies exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7).
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de alteración comprende la aplicación de una solución ácida en las superficies exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7).
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la solución ácida se aplica durante una duración comprendida entre 0,2 s y 30 s, concretamente entre 0,2 s y 15 s, preferentemente entre 0,5 s y 15 s, en las superficies exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7).
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en el que la solución ácida tiene un pH comprendido entre 1 y 4, en particular entre 1 y 3,5, típicamente entre 1 y 3, preferentemente entre 1 y 2.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la solución ácida es una solución de tratamiento de superficie ácida, preferentemente una solución ácida de conversión.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que los esfuerzos mecánicos se aplican en las superficies exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7) antes de la aplicación de la solución ácida o cuando la solución ácida está presente en las superficies exteriores (15).
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que los esfuerzos mecánicos se aplican mediante el paso de la chapa (1) por una aplanadora.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de alteración comprende la aplicación de esfuerzos mecánicos por una aplanadora, un dispositivo de cepillado o un dispositivo de granallado en las superficies exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7).
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la etapa de alteración comprende la aplicación de esfuerzos mecánicos a las superficies exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7) para agrietar las capas de óxido de magnesio o hidróxido de magnesio.

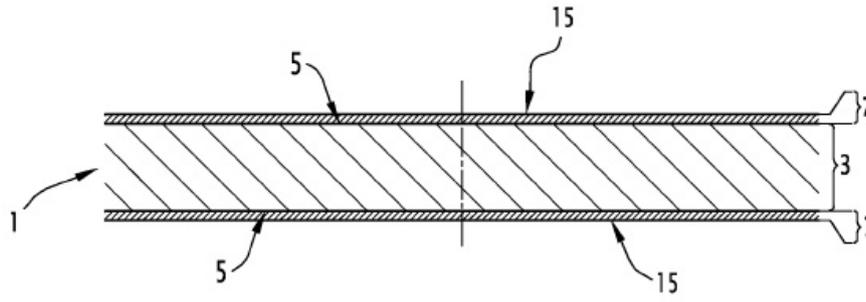


FIG.1

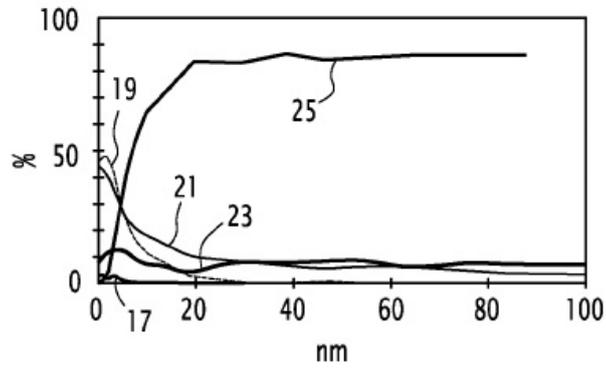


FIG.2

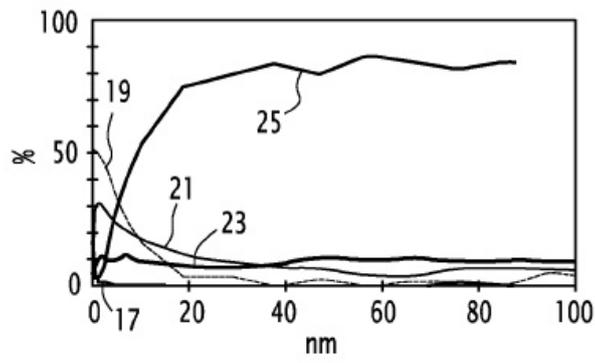


FIG.3

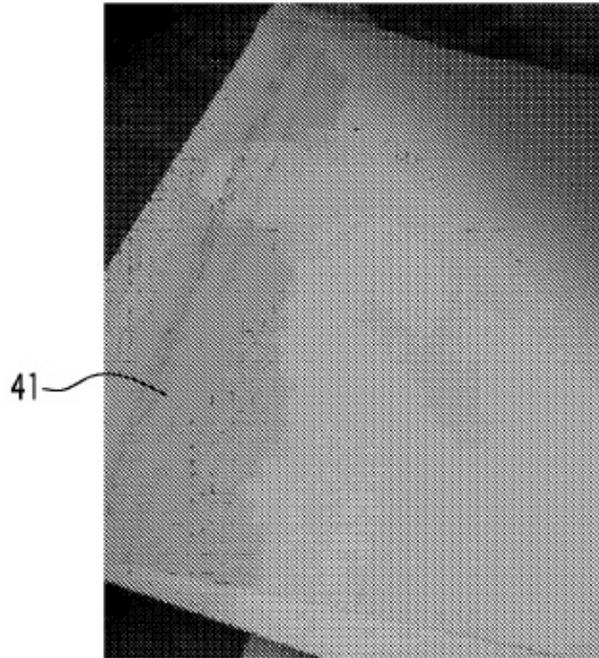


FIG.4



FIG.5