

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 822 378**

51 Int. Cl.:

C23C 22/53 (2006.01)
C23C 2/06 (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01)
C23C 22/00 (2006.01)
C23C 22/05 (2006.01)
C23C 22/06 (2006.01)
C25D 11/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2014** **PCT/AT2014/050110**
87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014** **WO14176621**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2014** **E 14728808 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020** **EP 2992127**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento superficial de un sustrato metálico**

30 Prioridad:

29.04.2013 AT 502942013

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2021

73 Titular/es:

VOESTALPINE STAHL GMBH (100.0%)
voestalpine-Straße 3
4020 Linz, AT

72 Inventor/es:

LUCKENEDER, GERALD y
STELLNBERGER, KARL-HEINZ

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 822 378 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 el tratamiento superficial de un sustrato metálico

Campo técnico

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento superficial de un sustrato metálico, en particular chapa de acero, con un recubrimiento protector a base de Zn, en el que sobre este recubrimiento protector se aplica una solución que contiene cloruro y con ello se forma al menos por zonas una capa de protección contra la corrosión que presenta hidrocincita y simonkolleita.

Estado de la técnica

- 10 Por el estado de la técnica se conoce dotar la chapa de acero de un recubrimiento protector a base de Zn-Al-Mg, para aumentar con ello la resistencia a la corrosión de la chapa de acero. Sorprendentemente, estas chapas de acero con recubrimiento protector mostraron no obstante una resistencia a la corrosión fluctuante relativamente grande.

- 15 Pruebas de corrosión llevadas a cabo en estas chapas de acero con recubrimiento protector según la norma DIN EN ISO 9227 (NSS) - con el uso de una solución acuosa de NaCl al 5 %, valor de pH regulado con NaOH - mostraron la formación de una capa de corrosión con hidrotalcita, hidrocincita y simonkolleita como constituyentes ("XPS investigation on the surface chemistry of corrosion products on ZnMgAl-coated steel", Duchoslav et al., AOFA 2012). En la capa de corrosión, la concentración de hidrocincita $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ se encontraba claramente por encima de la de simonkolleita $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Además, en la capa de corrosión se encontró hidrotalcita $(\text{Zn}, \text{Mg})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Se conoce además de simonkolleita presentar una resistencia a la corrosión elevada con respecto a hidrocincita.

- 20 De la publicación de KEPPERT T A ET AL: "Influence of the pH value on the corrosion of Zn-Al-Mg hot-dip galvanized steel sheets in chloride containing environments", NACE INTERNATIONAL - CORROSION 2012 CONFERENCE & EXPO; 11-15 de marzo de 2012, SALT LAKE CITY, UT [EE. UU.], vol. NACE-2012-1493, XP055130631 se conoce un procedimiento para investigar la dependencia del pH de la corrosión de chapas de acero galvanizadas en un entorno que contiene cloruro. En detalle, se rociaron chapas de acero galvanizadas por inmersión en caliente convencionalmente (HDG) y dotadas de aleación de Zn-Al-Mg (ZM, A/Al+Mg=0,5) con soluciones calientes a 35 ± 1 °C de NaCl al $5 \pm 0,5$ % en masa, ajustándose las soluciones, entre otros, por medio de HCl a, entre otros, pH 1, 3 y 7.

- 30 Para aumentar la concentración de simonkolleita, el documento WO2012/091385A2 propone ajustar las relaciones en peso de Al y Mg en el recubrimiento protector a base de Zn de modo que se facilita la formación de simonkolleita en caso de corrosión. Se propone que en el caso del recubrimiento protector, el cociente de Al con respecto a (Mg + Al) se encontrará en un intervalo de 0,38 a 0,48. No obstante, tales especificaciones de composición provocan desventajosamente un esfuerzo relativamente alto, en particular cuando se aplican recubrimientos protectores sobre una chapa con ayuda de un procedimiento de recubrimiento por inmersión en baño fundido, la reproducibilidad del procedimiento es, por tanto, solo difícil de garantizar. Además, tales especificaciones generalmente conducen únicamente a un compromiso entre un mejor comportamiento de corrosión por un lado y cambios no deseados de las propiedades mecánicas, químicas y/o eléctricas, por otro lado. Con ello puede limitarse claramente la aplicabilidad de la chapa con tal recubrimiento protector.

Además, el documento JP 01127683A, el documento JP 04165082A y el documento JP 2011168855A muestran para chapas de acero recubrimientos que incluyen Zn, Mg y/o Al.

40 Descripción de la invención

- Por lo tanto, la invención se ha propuesto el objetivo de partiendo del estado de la técnica descrito al principio, cambiar un procedimiento para el tratamiento superficial de una chapa con recubrimiento protector a base de Zn de tal manera que se aumente la resistencia a la corrosión, cuyo intervalo de variación se reduce y su producción se acelera. Además, se garantizará un alto nivel de reproducibilidad del procedimiento y el procedimiento será aplicable independientemente de la composición del recubrimiento protector a base de Zn.

- 50 La invención resuelve el objetivo planteado mediante las características de procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato con recubrimiento protector con la solución ajustada con la ayuda de un ácido a un valor de pH en el intervalo de 4 a 6 y que presenta del 1,8 al 18,5 % en peso de cloruro para formar un porcentaje de simonkolleita elevado con respecto al porcentaje de hidrocincita en la capa de protección contra la corrosión. Formas de realización preferidas del procedimiento se definen en las reivindicaciones 2 a 10.

- Si el sustrato con recubrimiento protector reacciona con la solución ajustada con la ayuda de un ácido a un valor de pH en el intervalo de 4 a 6 y que presenta del 1,8 al 18,5 % en peso de cloruro, puede conseguirse con ello una capa de protección contra la corrosión especialmente ventajosa sobre el recubrimiento protector. Esta solución de acuerdo con invención, en particular también a base de agua, puede favorecer considerablemente en concreto la formación de simonkolleita en la superficie tratada o corroída del recubrimiento protector. En particular, la composición de la capa de protección contra la corrosión puede verse afectada en una dirección de tal manera que siempre se forme en la misma un porcentaje de simonkolleita elevado con respecto al contenido de hidrocincita. De este modo puede contarse con seguridad con una alta capacidad de resistencia a la corrosión del sustrato con recubrimiento protector. Además, este tratamiento dirigido a la corrosión del recubrimiento protector puede llevarse a cabo independientemente de la composición de un recubrimiento protector a base de Zn, es decir, cualquier composición puede mejorarse en cuanto a su resistencia a la corrosión. Es decir, puede proporcionarse un procedimiento universalmente aplicable y reproducible, en el que la influencia de un procedimiento de recubrimiento por inmersión en baño fundido sobre la resistencia a la corrosión o su intervalo de variación puede reducirse considerablemente en cuanto al espesor de capa, su permeabilidad y composición.
- En particular, en cambio, el procedimiento de acuerdo con la invención puede caracterizarse por aumentar la resistencia a la corrosión cuando el recubrimiento protector presenta una base de Zn-Al-Mg, sobre la que se aplica la solución que presenta cloruro y con ello se forma al menos por zonas una capa de protección contra la corrosión, que presenta hidrocincita, simonkolleita e hidrotalcita. De este modo puede permitirse formar al menos por zonas una capa de protección contra la corrosión, que presenta hidrocincita, simonkolleita e hidrotalcita. Sus fases intermetálicas superficiales, propensas a la corrosión, pueden complementarse y hacer más resistentes a la corrosión con simonkolleita. Además, se formó de este modo un recubrimiento superficial relativamente compacto, lo que a su vez puede llevar a una resistencia mecánica elevada del recubrimiento protector. Como resultado, la conectividad mejorada, conseguida con ello, para capas adicionales, por ejemplo pinturas o similares, puede utilizarse en este recubrimiento protector. Además, debido al contenido de cloruro elevado de la solución, puede acelerarse la producción del recubrimiento protector mejorado en la resistencia a la corrosión y con ello el procedimiento puede llevarse a cabo de manera relativamente rápida.
- Ha resultado ser especialmente ventajosa una solución que presenta del 5 al 30 % en peso de NaCl. Esta no solo es económica y fácil de producir, también tiene una influencia positiva desde el punto de vista de la técnica de procedimiento. Puede ser especialmente adecuado del 5 al 10 % en peso de NaCl para proporcionar un porcentaje de cloruro suficientemente alto en la solución para el procedimiento.
- Si el valor de pH de las soluciones se ajusta con HCl, con ello no solo puede acelerarse la activación de la reacción de corrosión en la dirección de la formación predominante de simonkolleita, sino que también la composición de la solución en cuanto al número de sus componentes permanece sin cambios. Esto puede repercutir positivamente en la reproducibilidad del procedimiento.
- Puede resultar especialmente ventajoso cuando la solución aplicada sobre el recubrimiento protector se compone de agua, NaCl y HCl. Naturalmente, esta solución puede presentar también impurezas inevitables debidas a la producción. Esta solución, que es fácil de producir, resultó ser en particular ventajosa en la reacción con un recubrimiento protector de Zn-Al-Mg, en el que se formó un porcentaje de simonkolleita superior al 80 % en las zonas tratadas del recubrimiento protector.
- Puede garantizarse un porcentaje relativamente alto de simonkolleita haciendo reaccionar la solución con el recubrimiento durante como máximo 20 minutos. Incluso con este tiempo de reacción relativamente corto, el procedimiento de acuerdo con la invención puede asegurar una secuencia especialmente rápida y posteriormente también es adecuado para fines industriales.
- El tiempo de reacción de la solución con el recubrimiento protector se puede reducir aún más, cuando el sustrato metálico se carga anódicamente durante la reacción con la solución.
- Si la temperatura de la solución se ajusta en un intervalo de 30 a 60 grados Celsius, puede favorecerse la formación de simonkolleita y con ello acelerarse aún más el procedimiento.
- La invención puede caracterizarse especialmente en recubrimientos protectores a base de Zn, que se aplican sobre la chapa con ayuda de un procedimiento de recubrimiento por inmersión en baño fundido, es decir, se generan sobre la chapa. Variaciones de parámetros conocidas del procedimiento de recubrimiento por inmersión en baño fundido, que influyen en la resistencia a la corrosión del recubrimiento protector formado con el mismo, pueden con ello en concreto compensarse. Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención puede garantizar la máxima protección contra la corrosión de las chapas de manera especialmente reproducible.
- Si la reacción de la solución con el recubrimiento protector forma una capa de protección contra la corrosión con un espesor de capa en el intervalo de 150 nm a 1,5 µm, puede resultar una capa de reacción suficientemente compacta

con simonkolleita, para aumentar con ello de manera reproducible la resistencia a la corrosión del sustrato con recubrimiento protector.

- 5 La resistencia química del recubrimiento protector a base de Zn puede aumentarse aún más cuando la reacción de la solución con el recubrimiento protector forma una capa de protección contra la corrosión con un porcentaje de al menos el 80 %, en particular de al menos el 90 %, de simonkolleita.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede caracterizarse en particular en el caso de un recubrimiento protector de Zn-Al-Mg, en el que el cociente de Al / (Al+Mg) se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,0, en particular cuando el cociente de Al / (Al+Mg) asciende a 0,5.

Modo de realización de la invención

- 10 La invención se explica con más detalle a continuación, por ejemplo por medio de ejemplos de realización:
Para determinar la resistencia a la corrosión mejorada conseguida se compararon dos láminas de acero recubiertas con Zn-Al-Mg de acuerdo con la invención con una chapa de acero sin tratamiento superficial de acuerdo con la invención, tratada superficialmente con una solución que se compone de NaCl, HCl y agua junto con impurezas inevitables relacionadas con la producción y recubierta con Zn-Al-Mg. El cociente de Al / (Al+Mg) del recubrimiento protector de Zn-Al-Mg se ajusta a 0,5.
- 15

Las chapas de acero con recubrimiento protector examinadas se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1: Visión general de las chapas de acero con recubrimiento protector examinadas 1, 2, 3

	Composición de la solución	Simonkolleita	Hidrocincita	Hidrotalcita
1	sin tratamiento	indefinido / variable		
2	NaCl al 5 % con un valor de pH de 4-5	90 %	5 %	5 %
3	NaCl al 10 % con un valor de pH de 5	90 %	5 %	5 %

Las láminas de recubrimiento protector tratadas con la solución de acuerdo con la invención mostraron en cada caso capas de protección contra la corrosión compactas con espesores de capa en el intervalo de 150 nm a 1,5 µm.

- 20 Una resistencia a la corrosión elevada del recubrimiento protector de Zn-Al-Mg pudo alcanzarse en el caso de la chapa de acero con recubrimiento protector 2 ya después de 10 minutos y a una temperatura de la solución de 30 grados Celsius, aplicándose durante la reacción de la solución con el recubrimiento protector una carga anódica (20 V, 50 Am⁻²).
- 25 La misma resistencia a la corrosión elevada del recubrimiento protector de Zn-Al-Mg pudo alcanzarse en el caso de la chapa de acero con recubrimiento protector 3 después de 20 minutos y a una temperatura de la solución de 60 grados Celsius. En este sentido podría prescindirse de una carga anódica del recubrimiento protector.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de superficies para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico, en particular chapa de acero, con un recubrimiento protector a base de Zn, en el que sobre este recubrimiento protector se aplica una solución que contiene cloruro y con ello se forma una capa de protección contra la corrosión que presenta hidrocincita y simonkolleita, **caracterizado por que** el sustrato con recubrimiento protector con la solución ajustada con la ayuda de un ácido a un valor de pH en el intervalo de 4 a 6 y que presenta del 1,8 al 18,5 % en peso de cloruro para formar un porcentaje de simonkolleita elevado con respecto al porcentaje de hidrocincita en la capa de protección contra la corrosión, en el que la solución reacciona con el recubrimiento como máximo durante 20 minutos y la reacción de la solución con el recubrimiento protector forma una capa de protección contra la corrosión con un espesor de capa en el intervalo de 150 nm a 1,5 μ m.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el recubrimiento protector presenta una base de Zn-Al-Mg, sobre la que se aplica la solución que presenta cloruro y con ello se forma al menos por zonas una capa de protección contra la corrosión, que presenta hidrocincita, simonkolleita e hidrotalcita.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la solución presenta del 5 al 30 % en peso, en particular del 5 al 10 % en peso de NaCl.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, **caracterizado por que** el valor de pH de las soluciones se ajusta con HCl.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por que** la solución aplicada sobre el recubrimiento protector se compone de agua, NaCl y HCl.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el sustrato metálico se carga anódicamente durante la reacción con la solución.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la temperatura de la solución se ajusta a un intervalo de 30 a 60 grados Celsius.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el recubrimiento protector a base de Zn se aplica sobre la chapa con ayuda de un procedimiento de recubrimiento por inmersión en baño fundido.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la reacción de la solución con el recubrimiento protector forma una capa de protección contra la corrosión con un porcentaje de al menos el 80 %, en particular de al menos el 90 %, de simonkolleita.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 9, **caracterizado por que** en el caso del recubrimiento protector de Zn-Al-Mg, el cociente de Al / (Al+Mg) se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,0, preferentemente asciende a 0,5.