

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 539**

51 Int. Cl.:

C23C 2/06 (2006.01)

C23C 2/26 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2013 PCT/IB2013/053283**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13160868**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2013 E 13727381 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **26.02.2025 EP 2841614**

54 Título: **Procedimiento de realización de una chapa con revestimientos ZnAlMg que comprende la aplicación de esfuerzos mecánicos sobre los revestimientos y de un adhesivo, chapa y ensamblaje correspondientes**

30 Prioridad:
25.04.2012 WO PCT/FR2012/050914

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
14.05.2025

73 Titular/es:
**ARCELORMITTAL (100.00%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:
**RICHARD, JOËLLE;
JACQUESON, ERIC;
LHERMEROULT, AUDREY;
FELTIN, PASCALE;
LEMAIRE, JEAN-MICHEL y
MATAIGNE, JEAN-MICHEL**

74 Agente/Representante:
PONTI & PARTNERS, S.L.P.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de realización de una chapa con revestimientos ZnAlMg que comprende la aplicación de esfuerzos mecánicos sobre los revestimientos y de un adhesivo, chapa y ensamblaje correspondientes

5

[0001] La presente invención se refiere a 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.

[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.

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

[0005] US 2011/0008644 divulga un procedimiento de preparación de chapas con revestimientos ZnAlMg y el ensamblaje con una segunda chapa mediante un adhesivo.

[0006] 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.

25

[0007] En la industria automovilística en concreto, las chapas se ensamblan a menudo mediante adhesivos para la realización de ciertas partes de los vehículos, como por ejemplo, umbrales de puerta.

[0008] Estos adhesivos se eligen entre los adhesivos estructurales, estructurales reforzados (por ejemplo de tipo «crash») o semiestructurales, masillas de estanqueidad o masillas de fijación, que tienen naturalezas químicas variadas, como epoxi, poliuretano o caucho.

[0009] En la industria automovilística, la combinación de una chapa con un adhesivo a menudo se evalúa mediante una prueba de tracción en una probeta formada por dos lengüetas de la chapa, en el que estas lengüetas están pegadas a una parte de su superficie con el adhesivo.

35

[0010] En esa ocasión, se evalúa por un lado la adherencia del adhesivo a la chapa midiendo el esfuerzo de tracción a la rotura y por otro lado la compatibilidad del adhesivo y de la chapa por determinación visual de la naturaleza de la rotura.

40

[0011] En esa ocasión se pueden observar principalmente tres tipos, o facies, de rotura:

- la rotura cohesiva, cuando la rotura se produce en el espesor del adhesivo;
- la rotura adhesiva (ver figura 5), cuando la rotura se produce en una de las interfaces entre las lengüetas y el adhesivo;
- la rotura cohesiva superficial (ver figura 6), cuando la rotura se produce en el adhesivo en las cercanías de una interfaz entre las lengüetas y el adhesivo.

45

[0012] En la industria automovilística se busca evitar las roturas adhesivas que traducen una mala compatibilidad del adhesivo con la chapa.

50

[0013] Sin embargo, las pruebas de tracción muestran roturas mayoritariamente adhesivas durante la utilización de ciertos adhesivos habituales para la industria automovilística en las chapas con revestimientos ZnAlMg. Así se puede observar hasta un 100 % de roturas adhesivas con ciertos revestimientos ZnAlMg y ciertos adhesivos.

55

[0014] Tales proporciones de rotura adhesiva no son aceptables para los fabricantes de automóviles, lo que podría limitar el uso de estos nuevos revestimientos ZnAlMg para ciertas aplicaciones.

[0015] Por tanto, un objeto de la invención es proponer un procedimiento de realización de una chapa con revestimientos ZnAlMg que presente una mejor compatibilidad con los adhesivos y limite por tanto los riesgos de rotura adhesiva.

60

[0016] A estos efectos, un primer objeto de la invención es un procedimiento según la reivindicación 1.

[0017] El procedimiento puede asimismo comprender las características de las reivindicaciones 2 a 11,

65

tomadas aisladamente o en combinación.

[0018] La invención tiene igualmente como objeto un ensamblaje según la reivindicación 12.

5 **[0019]** 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:

- la figura 1 es una vista esquemática en corte que ilustra la estructura de una chapa obtenida por un procedimiento según la invención; y

10 - las figuras 2 y 3 muestran resultados de análisis por espectroscopia XPS de las superficies exteriores de los revestimientos metálicos;

- la figura 4 es una vista esquemática que ilustra una probeta utilizada para una prueba de tracción;

- las figuras 5 y 6 son fotografías que muestran respectivamente una rotura cohesiva superficial y una rotura adhesiva.

15 **[0020]** La chapa 1 de la figura 1 comprende un sustrato 3 de acero recubierto sobre cada una de sus dos caras 5 con un revestimiento metálico 7.

[0021] Se observará que los espesores relativos del sustrato 3 y de los revestimientos 7 que lo recubren no se han respetado en la figura 1 para facilitar la representación.

20

[0022] Los revestimientos 7 presentes en las dos caras 5 son análogos y a continuación se describirá uno solo en detalle.

[0023] El revestimiento 7 presenta generalmente un espesor inferior o igual a 25 μm y persigue, de manera

25

clásica, proteger el sustrato 3 de la corrosión.

[0024] El revestimiento 7 comprende zinc, aluminio y magnesio. Según la invención, cada revestimiento 7 comprende entre un 0,1 y un 10 % en peso de magnesio y entre un 0,7 y un 6 % en peso de aluminio.

30 **[0025]** 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 1 y 6 % en peso de aluminio.

[0026] Más preferentemente, la proporción másica Mg/Al entre el magnesio y el aluminio en el revestimiento 7 es inferior o igual a 1, incluso estrictamente inferior a 1, e incluso estrictamente inferior a 0,9.

35

[0027] Para realizar la chapa 1, se puede proceder de la siguiente manera, por ejemplo.

[0028] 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 desfilarse en un baño para depositar los revestimientos 7 por templado en

40

caliente.

[0029] 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.

45

[0030] 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.

50

[0031] 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.

55

[0032] 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.

60

[0033] 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 %.

65

[0034] La chapa 1 así obtenida puede bobinarse antes de ser cortada, y eventualmente conformada. La chapa

1 es ensamblada a otras chapas por los usuarios.

[0035] Puede, de manera clásica, engrasarse con fines de protección temporal.

5 **[0036]** Como se ilustra esquemáticamente en la figura 1, se puede aplicar un adhesivo 13 localmente en una superficie exterior 15 de un revestimiento 7 para permitir por ejemplo ensamblar la chapa 1 a otra chapa y así constituir una parte de vehículo automóvil. El adhesivo 13 puede ser cualquier tipo de cola o de masilla utilizada de manera clásica en la industria automovilística.

10 **[0037]** 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.

[0038] Sin embargo, en los revestimientos habituales que comprenden esencialmente zinc y aluminio en baja
15 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 magnesio y de aluminio de manera preponderante o al menos una mezcla de óxidos de magnesio y de aluminio.

20 **[0039]** 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.

[0040] Se observará que estos análisis por espectroscopia XPS se realizaron en muestras de chapas 1 que no
25 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.

[0041] Las figuras 2 y 3 ilustran respectivamente los espectros de los elementos para los niveles de energía
30 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.

[0042] La muestra analizada en la figura 2 corresponde a revestimientos 7 que comprenden un 3,7 % en peso
35 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.

[0043] 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.

40 **[0044]** 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.

[0045] Según la invención, el procedimiento de realización de la chapa 1 comprende al menos una etapa de
45 alteración, por aplicación de esfuerzos mecánicos, de capas de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio presentes en las superficies exteriores 15 de los revestimientos 7 antes de la posible aplicación posterior de un adhesivo 13.

[0046] Tales esfuerzos mecánicos se aplican mediante una aplanadora.

50 **[0047]** 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.

[0048] La aplanadora, que se caracteriza por la aplicación de una deformación plástica por curvado entre
55 rodillos, está ajustada 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.

[0049] La aplicación de esfuerzos mecánicos en las superficies exteriores 15 de los revestimientos metálicos
60 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.

[0050] 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.

65

[0051] La duración de aplicación de la solución ácida puede estar comprendida entre 0,2 s y 15 s, 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.

5 **[0052]** Esta solución puede aplicarse por inmersión, aspersión 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.

10 **[0053]** 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.

[0054] 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.

15 **[0055]** 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 adhesivo 13.

20 **[0056]** Si se utiliza una etapa de desengrasado, se produce antes o después de la etapa de aplicación de la solución ácida.

25 **[0057]** 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 **[0058]** Una tal etapa de tratamiento de superficie comprende la aplicación en las superficies exteriores 15 de una solución de tratamiento de superficie que reaccione con las superficies exteriores 15 para formar dichas capas.

[0059] En ciertas variantes, la solución de tratamiento de superficie es una solución de conversión y las capas formadas son capas de conversión. Preferentemente, la solución de conversión no contiene cromo. Se puede tratar así de una solución a base de ácido hexafluorotitanico o hexafluorozircónico.

35 **[0060]** 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.

40 **[0061]** En ese caso, los esfuerzos mecánicos pueden ser menos intensos.

[0062] En una variante, la etapa de aplicación de la solución ácida y la etapa de tratamiento de superficie se mezclan.

45 **[0063]** En ese último caso, la solución de tratamiento de superficie empleada 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 **[0064]** Para ilustrar la invención, se han realizado ensayos de tracción que se van a describir a continuación a título de ejemplo no limitativo.

55 **[0065]** Como se ilustra en la figura 4, cada probeta 17 se prepara de la siguiente manera. Se cortan las lengüetas 29 en la chapa 1 que se va a evaluar. Estas lengüetas 29 tienen dimensiones de 25 mm por 100 mm. Se pegan las lengüetas 29 mediante una junta 31 del adhesivo BM1496V, que es una cola denominada «crash» a base de epoxi y está comercializada por la sociedad Dow Automotive.

[0066] Este adhesivo se ha seleccionado porque es uno de los adhesivos que más conducen a roturas adhesivas.

60 **[0067]** La probeta 27 así constituida se lleva a continuación a 180 °C y se mantiene a dicha temperatura durante 30 minutos.

[0068] El ensayo de tracción se realiza a continuación a una temperatura ambiente de 23 °C, imponiendo una velocidad de tracción de 10 mm/min a una lengüeta 29, paralelamente a esta, mientras que la otra lengüeta 29 es fijada. El ensayo continúa hasta la rotura de la probeta 27.

65

ES 2 724 539 T5

[0069] Tras el ensayo, se observa la tensión máxima de tracción y se evalúa visualmente la naturaleza de la rotura.

[0070] Los ensayos se realizaron con una chapa 1 cuyo sustrato 3 es un acero IFHR 340 de 0,8 mm de espesor 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 presentan espesores de aproximadamente 10 μm . La chapa 1 se engrasó previamente con un aceite Quaker 6130 y un gramaje de 2,5 g/m^2 .

[0071] Como se ilustra en la tabla 1 siguiente, las chapas 1 que se sometieron a un tratamiento mecánico de alteración de capas de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio favorecen la aparición de roturas cohesivas superficiales, contrariamente a las chapas de referencia para las cuales solo se constatan roturas adhesivas.

[0072] La chapa 1 de referencia no había sufrido ningún tratamiento mecánico de alteración de capas de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio. La chapa 1 referenciada en la prueba se había sometido a una deformación plana por tracción del 10 %.

Tabla 1

	Referencia	Prueba 1
Esfuerzo de tracción a la rotura (en MPa)	15,5 \pm 0,1	24,2 \pm 0,3
Tipos de rotura	100% RA	25% RCS 75% RA

[0073] Este efecto se intensifica por la aplicación de una solución ácida, eventualmente como tratamiento de superficie, o una etapa de desengrasado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de realización de una chapa (1), comprendiendo el procedimiento al menos las etapas de:
- 5
- aportación de un sustrato (3) de acero que presenta dos caras (5) revestidas cada una con un revestimiento metálico (7) obtenido por templado del sustrato (3) en un baño y enfriamiento, cada revestimiento metálico (7) comprende zinc, entre un 0,7 y un 6 % en peso de aluminio y entre un 0,1 y un 10 % en peso de magnesio, después
 - alteración, al menos por aplicación de esfuerzos mecánicos aplicados por una aplanadora en las superficies
 - 10 exteriores (15) de revestimientos metálicos (7) de capas de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio formadas en las superficies exteriores (15), los esfuerzos mecánicos están adaptados para fisurar las capas de óxido de magnesio o de hidróxido de magnesio formadas en las capas exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7), después
 - aplicación de un adhesivo (13) elegido entre los adhesivos estructurales, estructurales reforzados o
 - 15 semiestructurales, las masillas de estanqueidad y las masillas de fijación localmente en al menos una superficie exterior (15) de un revestimiento metálico (7),
 - ensamblaje con una segunda chapa mediante el adhesivo (13).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los revestimientos metálicos (7) comprenden entre
- 20 un 0,3 y un 10 % en peso de magnesio, preferentemente entre un 0,3 y un 4 % en peso de magnesio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que los revestimientos metálicos (7) comprenden entre un 1 y un 6 % en peso de aluminio.
- 25 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 estrictamente inferior o igual a 1, preferentemente estrictamente inferior a 1, y preferentemente estrictamente inferior a 0,9.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento
- 30 comprende, además, antes de la etapa de aplicación del adhesivo (13), 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, en el que el procedimiento comprende además, antes de la etapa de aplicación del adhesivo (13), una etapa de aplicación de una solución de tratamiento de superficie
- 35 en las superficies exteriores (15) de los revestimientos metálicos (7) para formar en las superficies exteriores (15) capas que mejoran la resistencia a la corrosión y/o la adherencia.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende, además, antes de la etapa de aplicación del adhesivo (13), la aplicación de una solución ácida en las
- 40 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 15 s, preferentemente entre 0,5 s y 15 s, en las superficies exteriores (15) de los
- 45 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
- 50 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).
- 55
12. Ensamblaje de una chapa (1) con una segunda chapa obtenido por un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho ensamblaje comprende:
- una primera chapa (1) que presenta dos caras (5) revestidas cada una por un revestimiento metálico (7) que
 - 60 comprende zinc, aluminio y magnesio, los revestimientos metálicos (7) comprenden entre un 0,7 y un 6 % en peso de aluminio y entre un 0,1 y un 10 % en peso de magnesio,
 - una segunda chapa,
- la primera chapa (1) y la segunda chapa (1) están ensambladas mediante un adhesivo (13) elegido entre los adhesivos
- 65 estructurales, estructurales reforzados o semiestructurales, las masillas de estanqueidad y las masillas de fijación, el

adhesivo (13) se aplica localmente en al menos una superficie exterior (15) de un revestimiento (7) de la primera chapa (1).

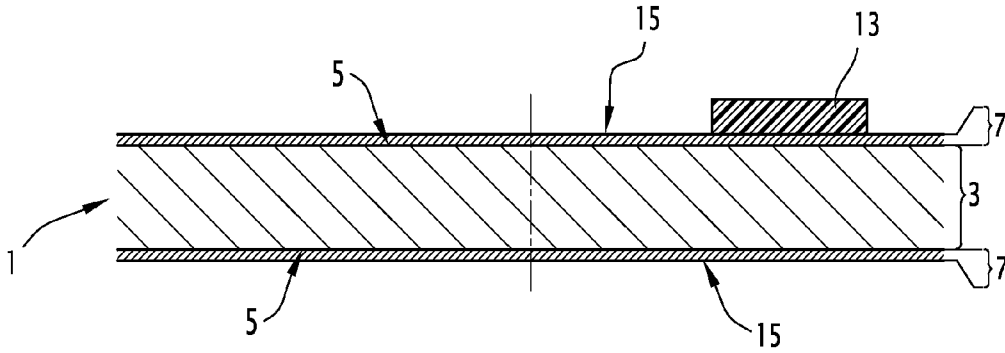


FIG.1

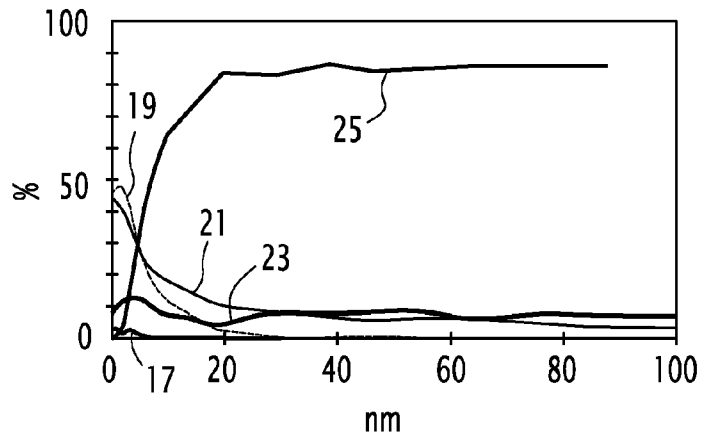


FIG.2

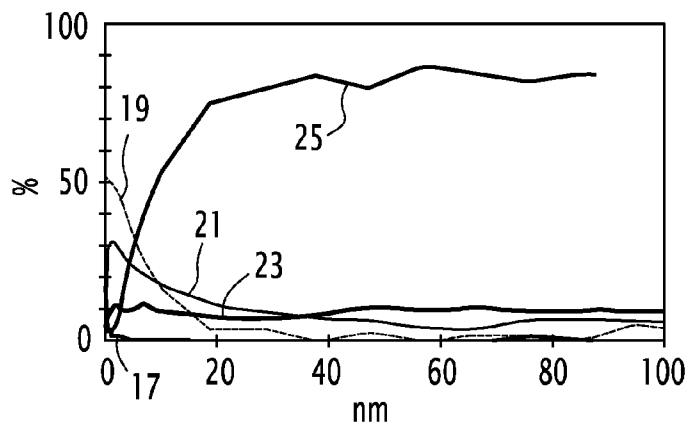


FIG.3

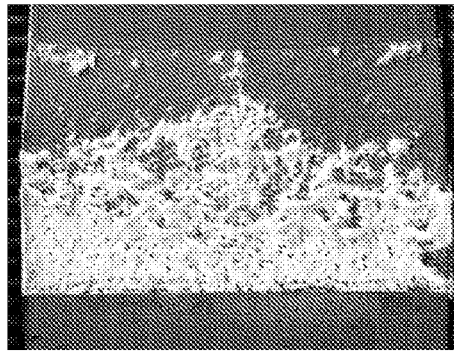
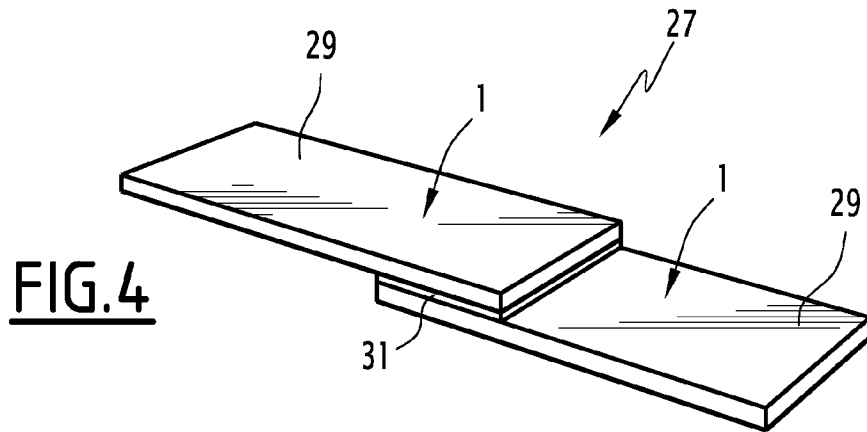


FIG.5

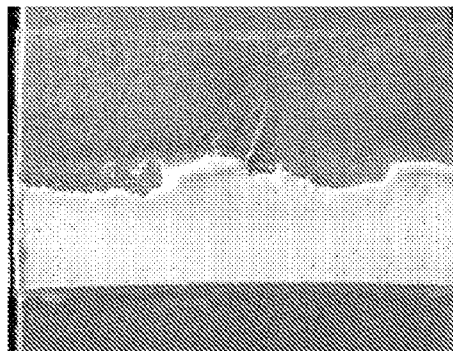


FIG.6