



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 283 142**

(51) Int. Cl.:
C23C 2/06 (2006.01)
C23C 22/17 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **99961441 .5**
(86) Fecha de presentación : **27.12.1999**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1199376**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **24.04.2002**

(54) Título: **Productos de acero chapado, lámina de acero chapado y lámina de acero prechapado que tiene excelente resistencia a la corrosión.**

(30) Prioridad: **24.05.1999 JP 11-143973**
22.06.1999 JP 11-175853
22.06.1999 JP 11-175918
25.06.1999 JP 11-179913
27.08.1999 JP 11-240947

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2007

(73) Titular/es: **NIPPON STEEL CORPORATION**
6-3, Otemachi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071, JP

(72) Inventor/es: **Honda, Kazuhiko;**
Nishimura, Kazumi;
Morimoto, Yasuhide;
Tanaka, Satoru;
Suemune, Yoshihiro;
Maki, Jun;
Shindo, Hidetoshi;
Sugiyama, Masaaki;
Furukawa, Hiroyasu;
Kurosaki, Masao;
Nomura, Hiromasa;
Kanai, Hiroshi y
Ueda, Kohei

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Producto de acero chapado, lámina de acero chapado y lámina de acero prechapado que tiene excelente resistencia a la corrosión.

La presente invención se refiere a un material de acero revestido con Zn, una lámina de acero revestida con Zn y una lámina de acero pintada, más particularmente a un material de acero revestido con Zn una lámina de acero revestida con Zn y lámina de acero pintada que son excelentes en resistencia a la corrosión y pueden ser aplicados a diversas finalidades, como para utensilios eléctricos domésticos y materiales de construcción. La presente invención se refiere adicionalmente a una lámina de acero revestida con Zn para materiales de construcción y utensilios eléctricos domésticos que es excelente en resistencia a la corrosión de las partes elaboradas y es respetuosa con el medio ambiente del planeta ya que no contiene cromo que se cree que supone una influencia considerable sobre el medio ambiente.

La lámina de acero revestida con un sistema de zinc está entre los más frecuentemente usados de material de acero revestido con Zn que tiene una excelente resistencia a la corrosión. La lámina de acero revestida con un sistema de zinc es usada en diversas industrias de elaboración, que incluyen los sectores de automóviles, utensilios eléctricos domésticos y materiales de construcción. Particularmente en el sector de los materiales de construcción, la lámina de acero revestida con Zn es usada sin un tratamiento adicional para componentes de preimpregnación y similares y como revestimiento posterior para cubiertas de edificaciones, materiales para muros y similares.

La necesidad de una mejora de la resistencia a la corrosión de una lámina de acero galvanizada usada en estos sectores de materiales de construcción es de una intensidad creciente, y una lámina de acero revestida con Zn convencional es incapaz de cumplir completamente las necesidades de los consumidores.

La lámina de acero de galvano-aluminio, que es habitualmente denominada "Galvalume®" (lámina de acero revestida con aleación de 55% Al-1,6% Si-Zn) es usada por lo tanto como una lámina de acero revestida de elevada resistencia a la corrosión para materiales de construcción. Como Patentes relacionadas con la USP 3.026.606, que se refiere a esta lámina de acero "Galvalume®", la publicación de la Patente Japonesa nº HEI 3-21627 propone una lámina de acero revestida con Zn que tiene 3-20% de Mg, 3-15% de Si, Al/Zn = 1-1,5 y como compuesto intermetálico Mg_2Si , $MgZn_2$, SiO_2 , $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$, y describe que la resistencia a la corrosión es buena. Sin embargo, debido al hecho de que, análogamente a la lámina de acero "Galvalume®", el contenido de Al de la capa de revestimiento es elevado con relación a Zn, la capacidad de prevención de la corrosión sacrificial es baja y la corrosividad de las partes en las que está expuesto el metal subyacente, como las caras de los extremos de los materiales revestido, continúa siendo un problema.

Por otra parte, en comparación con el método de aplicar una pintura después de formar primero la lámina de acero en una forma compleja, la lámina de acero pintada (lámina de acero previamente revestida) es ventajosa en aspectos como que el procedimiento de pintado puede ser facilitado, la calidad es uniforme y se reduce el consumo de material de pintura y, por tanto, ha sido usado mucho hasta ahora y la cantidad usada se espera que aumente el futuro. La lámina de acero pintada se conforma generalmente en la forma deseada después de que la lámina de acero con aplicación de rodillos fríos o lámina de acero revestida con zinc haya sido revestida, y es seguidamente sometida al uso final. Es usada, por ejemplo, en utensilios eléctricos domésticos (refrigeradores, máquinas lavadoras, hornos, microondas, etc.), máquinas vendedoras automáticas, instalaciones de oficinas, automóviles, las unidades exteriores de acondicionadores de aire y similares.

En estas diversas aplicaciones, la lámina de acero pintada es necesario que tenga una apariencia atractiva, al mismo tiempo que posea también maquinabilidad y resistencia a la corrosión. En el caso de productos para utensilios eléctricos, domésticos y materiales de construcción usados en ambientes exteriores, la aparición de la corrosión en las partes elaboradas y partes raspadas tiende a ser particularmente rechazable por degradar el valor del producto, porque la lámina de acero pintada es usada después de la elaboración.

Por lo tanto, han sido propuestas diversas formas de mejorar la resistencia a la corrosión de la lámina de acero pinta. La publicación de Patente Japonesa sin examinar nº Sho 61-615244, por ejemplo, expone mejorar la resistencia a la corrosión de la parte fabrica formando una capa de cromato y un material de pintura con elevado contenido de zinc sobre una lámina de acero revestida con Zn-Ni.

Sin embargo, lo que antecede y otros materiales de acero revestidos, láminas de acero revestidas y láminas de acero pintadas descritas hasta ahora no se puede decir que consigan una suficiente resistencia a la corrosión.

La publicación de Patente Japonesa sin examinar nº HEI 8-168723 expone una tecnología para obtener una lámina de acero pintada con excelente maquinabilidad, propiedades anticontaminantes y dureza, definiendo una estructura de película, y la publicación de la Patente Japonesa sin examinar nº HEI 3-100180 describe una lámina de acero pintada mejorada en la resistencia final a la corrosión superficial usando una solución específica de tratamiento de cromato.

Estas estructuras de películas son formadas sometiendo una lámina de acero revestida de resistencia a la corrosión a un tratamiento metálico de base denominado tratamiento de cromato, que proporciona una excelente resistencia a

la corrosión y adherencia, proporcionando un revestimiento subyacente que contiene un pigmento anti-desgaste de un sistema de cromo que tiene una excelente resistencia a la corrosión sobre el mismo, y proporcionando un revestimiento superpuesto coloreado sobre el subyacente.

El cromo hexavalente contenido en la parte tratada con cromato y en pigmento anti-desgaste del sistema de cromo es soluble en agua y actúa para suprimir la corrosión de la lámina de acero revestida con zinc por medio de una disolución. Si el revestimiento se resquebraja bajo una labrado enérgico, por ejemplo, el cromo suprime la corrosión en esta parte. Debido a estas excelentes características, los tratamientos con cromato y pigmentos anti-desgaste de sistemas de cromo han sido ampliamente usados en láminas de acero pintadas.

Sin embargo, el cromo hexavalente, que puede disolver la parte tratada con cromato y el pigmento anti-desgaste de un sistema de cromo, es una sustancia que plantea una considerable influencia sobre el medio ambiente. Recientemente se han intensificado las demandas de tratamientos metálicos de bases exentos de cromo y pigmentos anti-desgaste exentos de cromo.

Los materiales de acero con revestimientos altamente resistentes a la corrosión (láminas de acero, alambre de acero, etc.) son muy propensos a ser usados en grandes cantidades con el fin de prolongar su vida en servicio en aplicaciones de materiales de construcción así como en aplicaciones de ingeniería civil como quitamiedos, muros de aislamiento acústico, acolchamientos y similares. Particularmente, en aplicaciones como postes de quitamiedos y similares, cuya fabricación incluye la formación de rollos, amolar con una herramienta de corte, etc., la lámina de acero galvanizada por inmersión en caliente ordinaria es fácilmente raspada por los rollos y la pastilla de la herramienta de corte. Por otra parte, la capa de revestimiento de alambre revestido con Zn para acolchamientos es probable que desarrolle raspaduras o grietas durante el perfilado o fabricación de redes. Como esto a menudo se convierte en una causa de degradación de la resistencia a la corrosión y similares, ha sido deseada una mejora del producto.

El documento PCT/J97/04594 expone una lámina de acero galvanizada de aleación de Zn-Al-Mg de inmersión en caliente, y un método para producirla, que es una lámina de acero galvanizado de aleación de Zn-Al-Mg sumergida en caliente que tiene una resistencia a la corrosión y apariencia superficial obtenida formando, en una superficie de una lámina de acero, una capa galvanizada de aleación de Zn-Al-Mg sumergida en caliente compuesta por 4,0-10% en peso de Al, 1,0-4,0% en peso de Mg, Ti y B en la medida necesaria y el resto de Zn e impurezas inevitables, en que la capa de revestimiento tiene una estructura metálica que incluye una fase de Al cristalina primaria entremezclada en una matriz de estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/MgZn₂ aunque esta invención se dirige al punto eutéctico ternario en el diagrama de estado ternario y proporciona una lámina de acero de excelente resistencia a la corrosión, tiene todavía la posibilidad de una mejora de en lo que respecta a la resistencia a la corrosión de las caras y las partes fabricadas finales.

Anteriormente, en la publicación de Patente Japonesa sin examinar nº Hei 4-147955, los presentes inventores propusieron un método para producir una lámina galvanizada de aleación de Zn-Mg-Al cuya resistencia a la oxidación después de la fabricación es considerablemente superior a una lámina de acero galvanizado de inmersión en caliente ordinario. En la presente invención los inventores han desarrollado un material laminar revestido con Zn, una lámina de acero revestida con Zn y una lámina de acero pintada que tiene una resistencia mejorada a la corrosión de las caras finales y partes fabricadas, y un método para su producción. Específicamente, en un sistema cuaternario de Zn-Al-Mg-Si, la presente invención consigue un elevado rendimiento de prevención de la corrosión sacrificial y aumenta la resistencia a la corrosión de las caras finales definiendo una capa de revestimiento basada en Zn que contiene 4-19% de Al, 2-10% de Mg y 0,01-2% de Si. El rendimiento de prevención de la corrosión sacrificial y la estabilización de los productos de corrosión se consiguen controlando estructuralmente la parte interior de la capa de revestimiento y dispersando compuestos de Mg, mejorando así considerablemente la resistencia a la corrosión de las caras finales y partes fabricadas, que eran hasta ahora inalcanzables.

Los inventores consiguieron adicionalmente la presente invención basada en el descubrimiento de que se puede tener una resistencia a la corrosión aún mejor, después del revestimiento, formando un revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si sobre la superficie de un material de acero y llevando cabo adicionalmente con posterioridad un tratamiento y revestimiento con cromato. Consiguieron adicionalmente la presente invención basada en el descubrimiento de que puede ser obtenida una excelente resistencia a la corrosión, en el transcurso de la formación del revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si sobre la superficie del material de acero, formando una estructura metálica que incluye "fase de Mg₂Si cristalina primaria" entremezclada en la estructura solidificada de la capa de revestimiento.

Adicionalmente, en lo que respecta a la resistencia a la corrosión de las partes practicadas de diferentes láminas de acero pintadas después del revestimiento, los inventores realizaron diversos estudios bajo diversas condiciones de tratamiento de metales de base exentos de cromo y diversas condiciones de imprimaciones exentas de cromo. Como consecuencia, los inventores descubrieron que puede ser producida una lámina de acero revestida exenta de cromo que plantea poca influencia sobre el medio ambiente y tiene una excelente adherencia del revestimiento y resistencia a la corrosión de las partes fabricadas, sometiendo una superficie de una lámina de acero a un revestimiento de una aleación de Zn-Mg-Al-Si, efectuando un tratamiento con tanino o ácido tánico en lugar de un tratamiento de cromato como un tratamiento de metal de base, o efectuando un tratamiento de un sistema de acoplamiento de silano en lugar e un tratamiento de cromato como un tratamiento del metal de base, y aplicando una película orgánica sobre el mismo. La presente invención se realizó basada en este descubrimiento.

ES 2 283 142 T3

Los inventores prepararon diversas muestras de recubrimiento bajo diferentes composiciones de baños de revestimiento, enfriamiento y otras condiciones e hicieron una investigación detallada de la relación entre la estructura de la capa del revestimiento y la propiedad de deslizamiento durante la fabricación, es decir, la resistencia al raspado de la capa de revestimiento en ensayos de desinflamiento de láminas de acero revestidas y ensayos de enrollamiento de alambres recubiertos, y entre la estructura de la capa de revestimiento y la resistencia a la corrosión de las partes fabricadas. Como resultado, los inventores realizaron la presente invención especificando la composición y la estructura que debe tener la capa de revestimiento.

Un objeto de la presente invención es superar los problemas que anteceden proporcionando un material laminar revestido Zn, una lámina de acero revestida con Zn y una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una lámina de acero revestida con Zn que tiene una excelente resistencia a la corrosión de las partes fabricadas y, al estar exenta de cromo, plantea poca influencia sobre el medio ambiente.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un material de acero revestido con Zn que tiene una excelente capacidad de funcionamiento, a saber, un material de acero revestido con Zn que tiene una excelente resistencia al raspado cuando es sometido a deslizamiento o enrollamiento, adherencia y resistencia a la corrosión de las partes fabricadas.

Lo esencial de la presente invención es lo siguiente:

(1) Un material de acero revestido con Zn que tiene una excelente resistencia a la corrosión, caracterizado porque tiene sobre una superficie de un material de acero una capa de revestimiento de aleación de Zn que contiene 4-19% en peso de Al, 2-10% en peso de Mg, 0,01-2% en peso de Si y el resto de Zn e impurezas inevitables.

(2) Un material de acero revestido con Zn que tiene una excelente resistencia a la corrosión según el apartado (1), caracterizado porque el Mg y Al en la capa de revestimiento de aleación de Zn satisfacen la siguiente fórmula: $Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$.

(3) Un material de acero revestido con Zn que tiene una excelente resistencia a la corrosión según el apartado (1), caracterizado porque uno o más de 0,01-1% en peso de In, 0,01-1% en peso de Bi y 1-10% en peso de Sn están adicionalmente contenidos como componentes del revestimiento de aleación de Zn.

(4) Un material de acero revestido con Zn que tiene una excelente resistencia a la corrosión según el apartado (1), caracterizado porque uno o más de 0,01-0,5% de Ca, 0,1-0,2% de Be, 0,1-0,3 de Ti, 0,1-1,0% de Cu, 0,1-10 de Ni, 0,01-3,0 de Co, 0,01-0,2% de Cr, 0,01-0,5% de Mn, 0,001-3,0% de Fe y 0,1-0,5% de Sr están adicionalmente contenidos como componentes del revestimiento de aleación de Zn, porque la cantidad total de elementos distintos de estos elementos es mantenida hasta no más de 0,5% en peso y porque entre ellos el Pd está limitado a no más de 0,1% en peso y el Sb a no más de 0,1 en peso.

(5) Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión según los apartados (1) o (2), caracterizado porque la capa de revestimiento tiene una estructura metálica de fase de Mg_2Si cristalina primaria, una fase $MgZn_2$ y una fase de Zn entremezcladas en una matriz de estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/ $MgZn_2$.

(6) Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión según los apartados (1) o (2), caracterizado porque la capa de revestimiento tiene una estructura metálica de fase de Mg_2Si cristalina primaria, una fase $MgZn_2$ y una fase de Al entremezcladas en una matriz de una estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/ $MgZn_2$.

(7) Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión según los apartados (1) o (2), caracterizado porque la capa de revestimiento tiene una estructura metálica de fase de Mg_2Si cristalina primaria, una fase $MgZn_2$ y una fase de Zn y una fase Al entremezcladas en una matriz de una estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/ $MgZn_2$.

(8) Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión según los apartados (1) o (2), caracterizado porque la capa de revestimiento tiene una estructura metálica de fase de Mg_2Si cristalina primaria, una fase Zn y una fase de Al entremezcladas en una matriz de una estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/ $MgZn_2$.

(9) Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión según el apartado (1), caracterizado porque se forma una capa de revestimiento de Ni como una capa subyacente para la capa de revestimiento de aleación de Zn.

(10) Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión y maquinabilidad según cualquiera de los apartados (1) a (4), caracterizado porque la fase de compuesto intermetálico de sistema Mg con un diámetro principal de no menos de 1 μm está dispersada en la capa de revestimiento de aleación Zn con un contenido de 0,1-50% en volumen.

ES 2 283 142 T3

(11) Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión y maquinabilidad según el apartado (10), caracterizado porque la fase compuesto intermetálico que contiene Mg es uno o más de un sistema de Mg-Si, Sistema Mg-Zn, sistema de Mg-Sn, sistema de Mg-Fe, sistema Mg-Ni, sistema de Mg-Al y sistema Mg-Ti.

(12) un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión y maquinabilidad según los apartados (10) o (11), caracterizado porque la capa de revestimiento de Ni tiene 0,2-2 g/m².

(13) en un método para producir un material de acero revestido con aleación de Zn que tiene sobre una superficie de un material de acero un revestimiento de aleación de Zn que contiene 2-10% en peso de Mg, 4-19% en peso de Al, 0,01-2% en peso de Si y el resto de Zn e impurezas inevitable, un método para producir un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión caracterizado porque la temperatura del baño de recubrimiento se ajusta a no menos de 450°C y no más de 650°C y se controla una velocidad de enfriamiento después del revestimiento a no menos de 0,5°C/segundo.

(14) una lámina de acero revestida con Zn con una excelente resistencia a la corrosión según cualquiera de los apartados (1)-(12), caracterizada porque tiene, como una capa superior sobre la capa de revestimiento de aleación de Zn, una película de cromato de resina de 10-300 mg/m² en forma de cromo metálico formada aplicando y secando un baño de cromato de resina que utiliza un compuesto de cromo soluble en agua con una capacidad de reducción de cromo $\{Cr^{3+}/(Cr^{3+} + Cr^{6+})\} \times 100$ (% en peso) de no más de 70% en peso, es ajustada a una presencia conjunta de ácido fosfórico y el compuesto de cromo soluble en agua, de forma que una relación de H₃PO₄/CrO₃ (en forma de ácido crómico) es de no menos de uno y una relación de H₃PO₄/Cr⁶⁺ (en forma de ácido crómico) es de no más de 5, y es mezclada con una resina orgánica para constituir una relación de resina orgánica/CrO₃ (en forma de ácido crómico) de no menos de 1.

(15) Una lámina de acero pintada con una excelente resistencia a la corrosión según cualquiera de los apartados (1)-(12), caracterizada porque tiene una capa intermedia sobre la capa de revestimiento de aleación de Zn, una capa de película de cromato y, adicionalmente, como una capa superior, una capa de película orgánica de 1-100 μm de grosor.

(16) Una lámina de acero pintada con excelente resistencia a la corrosión según el apartado (15), caracterizada porque la película orgánica es una película de revestimiento de resina termoestable.

(17) Una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión de las partes fabricadas y plantea poca influencia sobre el medio ambiente, según cualquiera de los apartados (1)-(12), caracterizada porque tiene, sobre la capa de revestimiento de aleación de Zn, una capa intermedia que contiene 100 partes en peso de resina como contenido de sólidos y 0,2-50 partes en peso de tanino o ácido tánico, y tiene una capa de película orgánica como una capa superior.

(18) Una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión de las partes fabricadas y plantea poca influencia sobre el medio ambiente según cualquiera de los apartados (1)-(12), caracterizada porque tiene una capa de revestimiento de aleación de Zn, una capa intermedia que contiene 100 partes en peso de resina como contenido de sólidos y 0,1-3000 partes en peso de un agente de acoplamiento de silano, y tiene una capa de película orgánica como una capa superior.

(19) Una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión de las partes fabricadas y plantea poca influencia sobre el medio ambiente, según los apartados (17) o (18), caracterizada porque la capa de película orgánica tiene un grosor de 1-100 μm.

(20) Una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión de las partes fabricadas y plantea poca influencia sobre el medio ambiente según el apartado (17), caracterizada porque la capa intermedia contiene adicionalmente 100-500 partes en peso de sílice de granos finos como contenido de sólidos.

(21) Una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión de las partes fabricadas y plantea poca influencia sobre el medio ambiente según el apartado (18), caracterizada porque la capa intermedia contiene adicionalmente al menos 1-2000 partes en peso de sílice de granos finos y 0,1-1000 partes en peso de un fluoruro mordiente como contenido de sólidos.

(22) Una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión de las partes fabricadas y plantea poca influencia sobre el medio ambiente, según cualquiera de los apartados (17)-(21), en la que la capa de película orgánica está compuesta por un revestimiento subyacente que contiene un pigmento antioxidante y un revestimiento superior.

La Fig. 1 es una imagen de microscopio electrónico en diagrama de la estructura del revestimiento según la presente invención, que muestra que la estructura del revestimiento es una estructura mixta de una estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/MgZn₂, una fase de Al (estructura binaria de Al/Zn) y fases de Mg₂Si, MgZn₂ y Zn.

La presente invención se explicará en detalle en lo que sigue.

Como se denomina con respecto a la presente invención, un “material de acero revestido” es el obtenido aportando una capa de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si a una superficie de material de acero. Una “lámina de acero revestida” es la obtenida aportando una capa de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si a una lámina de acero y la obtenida aportando sucesivamente capas compuestas por un revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si y una película de cromato a una lámina de acero. Una “lámina de acero pintada” es la obtenida aportando sucesivamente capas compuestas por un revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si, una película de cromato y una película orgánica a una lámina de acero y la obtenida aportando sucesivamente un revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si, un tratamiento de un sistema de tanino o ácido tánico o un tratamiento de acoplamiento de silano a una lámina de acero, y una capa de película orgánica sobre la misma. Como la lámina de acero subyacente de la presente invención, puede ser utilizada cualquiera de diversos tipos que incluyen los de aceros inactivado con Al, acero con muy bajo contenido de carbono con Ti, Nb añadido o similares y acero de elevada resistencia obtenido mediante la adición al refuerzo anterior de elementos como P, Si y Mn.

La capa de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si definida por la presente invención es una capa de revestimiento de aleación de Zn compuesta por 2-10% en peso de Mg, 4-19% en peso de Al, 0,001-2% en peso de Si y el resto de Zn e impurezas inevitables.

Además de ello, la capa de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si de la presente invención es una capa de revestimiento de aleación de Zn que contiene 2-10% en peso de Mg, 4-19% en peso de Al, 0,001-2% en peso de Si en donde Mg y el Al satisfacen la fórmula $Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$ y el resto de Zn e impurezas inevitables.

Además, la capa de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si de la presente invención es una capa de revestimiento de Zn que contiene 2-10% en peso de Mg, 4-19% en peso de Al, 0,001-2% en peso de Si y que contiene adicionalmente uno o más de 0,001-1% en peso de In, 0,01-1% en peso de Bi y 1-10% en peso de Sn, y el resto de Zn e impurezas inevitables.

En la presente invención, con el fin de obtener una lámina de acero revestida con una resistencia a la corrosión todavía mejor, las cantidades de Al, Mg y Si se hacen preferentemente grandes para obtener una estructura metálica que tenga una “una fase de Mg_2Si cristalina primaria” mezclada en la estructura solidificada de la capa de revestimiento. Para esto se da un contenido de Mg de no menos de 2% en peso y un contenido de Al de no menos de 4% en peso.

La razón para limitar el contenido de Mg a 10% en peso es que para más de 10% en peso la capa de revestimiento se hace quebradiza y disminuye su adherencia. La razón para limitar el contenido de Al a 19% en peso es que para más de 19% en peso no se observa ningún efecto adicional de mejora de la resistencia a la corrosión.

La razón para limitar el contenido de Si a 0,001-2% en peso es que para menos de 0,001% en peso de Si en la capa de revestimiento el Fe en la lámina de acero reacciona para hacer que la capa de revestimiento sea quebradiza y disminuya su adherencia y para más de 2% en peso no se observa ningún efecto adicional de mejora de la adherencia.

La razón para limitar el contenido de Mg y Al a uno que satisfaga la fórmula $Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$ es que disminuye el efecto de prevención de la corrosión sacrificial y disminuye la resistencia a la corrosión cuando el contenido de Zn del recubrimiento es bajo.

Uno o más de los elementos In, Bi y Sn son añadidos para mejorar la resistencia a la corrosión.

Las razones principales para la mejora de la resistencia a la corrosión mediante la adición de estos elementos se considera que está en los siguientes dos puntos:

(1) La adición de estos elementos estabiliza los productos de corrosión del revestimiento y reduce la velocidad de corrosión de la capa de revestimiento.

(2) La película delgada formada sobre la superficie de la capa de revestimiento exhibe una tendencia a la pasivación, se suprime la reacción en la superficie interfacial, entre la capa de revestimiento y el revestimiento, y se contribuye a la estabilidad del revestimiento.

El efecto de mejorar la resistencia a la corrosión comienza a hacerse pronunciado a 0,01, 0,01 y 1% en peso de In, Bi y Sn, respectivamente, y el efecto se satura por encima de ciertas cantidades de adición. Cuando la cantidad de adición se hace grande, la apariencia después del revestimiento se hace áspera debido, por ejemplo, a aparición de defectos provocados por la adherencia de residuos, óxidos y similares. Los límites superiores de los elementos son, por lo tanto, 1, 1 y 10% para In, Bi y Sn, respectivamente.

Adicionalmente, la capa de revestimiento de aleación de Zn de la presente invención es una capa de revestimiento de aleación de Zn que contiene, en % en peso, 2-10% de Mg, 4-19% de Al y 0,01-2% de Si, que contienen adicionalmente uno o más de 0,01-0,5% de Ca, 0,01-0,2% de Be, 0,01-0,2% de Ti, 0,1-1,0% de Cu, 0,01-1,0% de Ni, 0,01-0,3% de Co, 0,01-0,2% de Cr, 0,01-0,5% de Mn, 0,01-3,0% de Fe y 0,01-0,5% de Sr, y la cantidad total de elemento distintos de estos se mantiene a no más de 0,5% en peso y entre ellos el Pb está limitado a no más de 0,1% en peso y el Sb a no más de 0,1% en peso, y el resto de Zn e impurezas inevitables.

ES 2 283 142 T3

La razón para añadir uno o más de Ca, Be, Ti, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Fe y Sr, es mejorar la resistencia a la corrosión después del revestimiento y las razones por la que mejora la resistencia a la corrosión después del revestimiento son las siguientes.

(1) La película delgada formada sobre la superficie de la capa de revestimiento exhibe adicionalmente una tenencia a la pasivación y corrosión de la capa de revestimiento, y por debajo del revestimiento se ralentizan.

(2) La tendencia a la pasivación suprime la reacción en la superficie interfacial entre la capa de revestimiento y el revestimiento y contribuye a la estabilización del revestimiento.

(3) La rugosidad fina exhibida por la superficie de la capa de revestimiento se cree que produce un efecto de anclaje con respecto al revestimiento.

El efecto de mejorar la resistencia a la corrosión después de pintar es observado a no menos de 0,01, 0,01, 0,01, 0,1, 0,01, 0,01, 0,01, 0,01, 0,01, y 0,01% en peso de Ca, Be, Ti, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Fe y Sr, respectivamente. Por otra parte, cuando la cantidad de adición se hace grande, la apariencia después de pintarse se hace áspera debido, por ejemplo, a la aparición de defectos provocados por la adherencia de residuos, óxidos y similares. Los límites superiores de las cantidades de adición de elementos son, por tanto, 0,5, 0,2, 0,2, 0,2, 1,0, 1,0, 0,3, 0,2, 0,5, 3,0 y 0,5% en peso de Ca, Be, Ti, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Fe y Sr, respectivamente.

La cantidad total de elementos que son impurezas inevitables como Fe, Pb, Sn y Sb, es mantenida a no más de 0,5% en peso y entre ellos está limitado a no más de 0,1% en peso y el Sb a 0,1% en peso.

La razón para limitar la cantidad total de impurezas a no más de 0,5% en peso es que cuando la cantidad total es mayor que 0,5% en peso, se hace imposible el uso de una lámina de acero pintada debido a su adherencia inferior. Específicamente, cuando se usa una lámina de acero pintada con escasa adherencia del revestimiento en una lámina de acero pintada para ser labrada y usada después de pintar, la pintura se desprende junto con la capa de revestimiento después de la fabricación, haciendo imposible su uso como producto. El Pd y el Sb en particular deben ser limitados a no más de 0,1% en peso y no más de 0,1% en peso con el fin de asegurar la adherencia del revestimiento.

Aunque no está establecida ninguna restricción particular en lo que respecta al peso del revestimiento en el revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si, es preferible no menos de 10 g/m², desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión y no más de 350 g/m² desde el punto de vista de la maquinabilidad.

Esta composición de revestimiento es una aleación cuaternaria de Zn-Mg-Al-Si. Cuando las cantidades de Al y Mg son relativamente pequeñas, sin embargo, se comporta como una aleación binaria de Zn-Si y puede experimentar una cristalización del sistema del Si que precipita al comienzo de la solidificación. Después de esto, exhibe un comportamiento de solidificación similar al del resto de la aleación ternaria de Zn-Mg-Al específicamente, después de la cristalización de la [fase de Si], se produce una estructura metálica que incluye una o más [fase de Zn], [fase de Al] y [fase de MgZn₂] en una matriz de una [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/MgZn₂]. Este estado es mostrado en la Fig. 1. La Fig. 1 es una imagen de microscopio electrónico en diagrama de la estructura de revestimiento según la presente invención, que muestra que la estructura del revestimiento es una estructura mixta de una estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/MgZn₂, Fase Al (estructura binaria de Al/Zn) y fase de Mg₂Si, MgZn₂ y Zn. (En todos los casos, la estructura seccional del revestimiento fue troceada en porciones finas usando el método de elaboración de haz de iones enfocados (FIB). Se usó un microscopio electrónico de 200 KV, Hitachi, Ltd. Modelo HF-2000 para la observación. Se usó un detector EDX, producto de la empresa Kevex Instruments, Inc. Para el análisis).

Cuando la cantidad de Al y Mg es aumentada hasta un cierto tramo, en comportamiento exhibido al comienzo de la solidificación se parece al de una aleación ternaria de Al-Mg-Si y cristaliza Mg₂Si. Después de esto, se exhibe un comportamiento de solidificación similar al de la aleación ternaria de Zn-Mg-Al restante. Específicamente, después de la cristalización de [fase de Mg₂Si] como cristal primario, se produce una estructura metálica que incluye una o más de más [fases de Zn], [fase de Al] y [fase de MgZn₂] en una matriz de una [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/MgZn₂].

La [fase de Mg₂Si] es una fase observada en la estructura solidificada de la capa de revestimiento en la forma de islotes con contornos bien definidos es una fase correspondiente, por ejemplo, al cristal primario Mg₂Si en el diagrama de fases de equilibrio ternario de Al-Mg-Si. Hasta ahora, como puede ser observado en el diagrama de estado, en Zn y Al no están en solución. Incluso si lo está, se puede considerar que las cantidades son muy pequeñas. Esta [fase de Mg₂Si] puede ser claramente diferenciada en una disposición en placa mediante observación microscópica.

La [estructura eutéctica ternaria Al/Zn/Mg₂n] es una estructura eutéctica ternaria de fase Al, fase de Zn y compuesto intermetálico de MgZn₂. Aunque la estructura eutéctica ternaria puede ser claramente diferenciada mediante observación microscópica, la investigación de los estados individuales de distribución es calificada mediante observación con un microscopio electrónico de transmisión. Aunque la fase de Al de la estructura eutéctica ternaria contiene veces una pequeña cantidad de Zn o Mg, gran parte de la fase de Zn es grumosa y puede ser distinguida de la fase de Al. La fase de Zn puede contener análogamente una pequeña cantidad en solución sólida y, en algunos casos, puede ser una solución sólida de Zn que contiene adicionalmente una pequeña cantidad de Mg en solución sólida. La fase de MgZn₂ en la estructura eutéctica ternaria es un compuesto intermetálico de la estructura cristalina hexagonal descrita (a = 0,522 nm, σ = 0,0857 nm). Hasta ahora, como puede ser observado en el diagrama de estado, el Si esta en una

solución sólida en ninguna de las fases. Incluso si lo está, la cantidad se puede considerar que es muy pequeña. La cantidad del mismo no puede ser claramente distinguida mediante un análisis ordinario, sin embargo, la estructura eutéctica ternaria compuesta por las tres fases es definida como una [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/MgZn₂] en la presente invención.

La [fase de Al] es una fase observada en la matriz de la estructura eutéctica ternaria en la forma de islotes con contornos bien definidos, y se cree que es una fase correspondiente, por ejemplo a la [fase de Al] a una temperatura elevada [que es una solución sólida de Al con fase de Zn en solución sólida que contiene una pequeña cantidad de Mg] en el diagrama de fases en equilibrio ternario de Al-Zn-Mg. A temperatura ambiente, se observa como una estructura laminar compuesta por Al y Zn. Aunque tiene contornos de tipo islote cuando la cantidad de Al es pequeña, tiende a aumentar con un Al creciente y una adición de Si y esta estructura binaria de Al/Zn se puede desarrollar más allá del estado de tipo islotes.

La [fase de Zn] es una fase observada en la estructura eutéctica ternaria y las matrices de la estructura eutéctica binaria en la forma de islotes con contornos bien definidos y puede contener realmente una pequeña cantidad de Al y una pequeña cantidad de Mg en solución sólida. Hasta ahora, como puede ser observado en el diagrama de estado, el Si no está contenido en la solución sólida en esta fase. Incluso si lo está la cantidad se puede considerar que es muy pequeña. Esta [fase de Zn] puede ser claramente distinguida de la fase de Zn que forma la estructura eutéctica ternaria y la estructura eutéctica binaria mediante observación microscópica.

La [fase de MgZn₂] es una fase observada en la matriz de la estructura eutéctica ternaria en la forma de islotes con contornos bien definidos y puede contener realmente una pequeña cantidad de Al en solución sólida. Hasta ahora, como puede ser observado en el diagrama de estado, el Si no está contenido en solución sólida en esta fase. Incluso si lo está, se puede considerar que la cantidad es muy pequeña. Esta [fase de MgZn₂] puede ser claramente distinguida de la fase de MgZn₂ que forma la estructura eutéctica ternaria mediante observación microscópica.

En la presente invención, la cristalización de la [fase Si] no acepta particularmente a la mejora de la resistencia a la corrosión, pero la cristalización de la [fase de Mg₂Si de cristal primario] contribuye claramente al aumento de la resistencia a la corrosión. Esto cree que deriva del hecho de que el Mg₂Si es altamente activo, a saber, que se descompone mediante reacción con agua en una entrono corrosivo para hacer posible la corrosión sacrificial de la estructura metálica que incluye una o más [fase de Zn], [fase de Al] y [fase MgZn₂] en la matriz de la [estructura eutéctica binaria de Al/Zn] o [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/MgZn₂] y, adicionalmente, que el hidróxido de Mg restante forma un revestimiento de capa protectora que suprime un avance adicional de la corrosión.

Las estructuras eutécticas binaria y ternaria de la presente invención descritas en detalle en la presente memoria descriptiva, pueden ser observadas y claramente distinguidas usando un microscopio electrónico de transmisión para fines generales. Están disponibles tecnologías que proporcionan diversos métodos para cortar en secciones la estructura seccional de la lámina de acero en forma de placa hasta un grosor capaz de transmitir un haz de electrones, todo lo cual puede ser usado. Un ejemplo es el método de labrado de haz de iones enfocados que corta en secciones finas una muestra usando el fenómeno de dispersión catódica de un haz de iones de Ga. Este método es un método de labrado en el que un haz de iones es dirigido perpendicularmente sobre la capa de revestimiento para cortar el lugar observado como con unas tijeras. Esto hace posible que la estructura seccional deseada de la capa de revestimiento sea fácilmente observada con un microscopio electrónico de transmisión. Otro método común es el método de fragmentación iónica. En este, dos láminas de acero revestidas son recubiertas con sus superficies de capas de revestimientos una contra otra, se les da la forma de una varilla cuadrada que es introducida en un tubo de cobre de 3 mmφ y es rebajada por medio de una máquina de golpeteo. Finalmente en este método, se forma un orificio en la parte interfacial usando el fenómeno de dispersión catódica de iones de Ar y la parte periférica es observada con un microscopio electrónico de transmisión.

Después de que la parte de la estructura seccional de la capa de revestimiento halla sido reducida mediante este método hasta aproximadamente 0,2 μm, una distancia que hace posible la observación mediante microscopio electrónico de transmisión, se realiza una observación bajo el estado de un voltaje de aceleración de 200 KV. Aunque la pistola de electrones puede ser una con un filamento de wolframio para fines generales o filamento de LaB₆, se puede usar también un microscopio electrónico equipado con una pistola de electrones de emisión de campo.

En la presente invención el método para producir el material de acero revestido con aleación de Zn-Mg-Al-Si no esta particularmente limitado y puede ser utilizado un método de galvanización por inmersión en caliente en un horno ordinario sin oxidación. En el caso de llevar acabo el revestimiento previo de Ni como una capa subyacente, puede ser utilizado un método de revestimiento previo realizado de forma ordinaria. El método es preferentemente uno que realiza la galvanización por inmersión en caliente después de que se haya realizado el calentamiento rápido a bajas temperaturas en una atmósfera no oxidante o reductora, con posterioridad a la realización del revestimiento previo de Ni.

En la presente invención, con el fin de obtener una estructura metálica de [fase de Mg₂Si cristalina primaria] interpuesta en la estructura solidificada de la capa de revestimiento, el Mg y el Al son regulados en el baño de revestimiento a no menos de 2% en peso y no menos de 4% en peso, respectivamente, la temperatura del baño a no menos de 450°C y no más de 650°C y la velocidad de enfriamiento después del revestimiento a no menos de 0,5°C/segundo.

La razón para hacer que el Mg y el Al del baño de revestimiento sea de no menos de 2% en peso y no menos de 4% en peso respectivamente, es que cuando los contenidos de Al y Mg son relativamente bajos en el caso de una aleación cuaternaria de Zn-Mg-Al-Si, [fase de Si] cristaliza como el cristal principal y no puede ser obtenida la [fase de Mg_2Si de cristal primario]. La razón para ajustar la temperatura del baño a no menos de 450°C y no más de 650°C es por que la [fase de Mg_2Si de cristal primario] no cristaliza a menos de 450°C y por que, a más de 650°C, se forma una película sobre la superficie del revestimiento y estropea su apariencia. Aunque una velocidad de enfriamiento mayor es ventajosa por que aumenta el refinamiento de cristal en proporción, la producción es realizada con la misma limitada a no menos de 0,5°C/segundo, el valor del límite inferior para cristalizar [fase de Mg_2Si de cristal primario] en una operación práctica.

La razón para constituir la estructura de la capa de revestimiento de una fase de matriz de aleación de Zn-Mg-Al y una fase de compuesto intermetálico de un sistema de Mg dispersada en la misma a un tamaño y un porcentaje de volumen específicos es que la propiedad de resistencia al deslizamiento de la capa de revestimiento y la resistencia a la corrosión de las partes labradas es extraordinariamente en este caso.

La razón para definir el tamaño del compuesto intermetálico del sistema de Mg en no menos de 1 μm en términos de diámetro principal y su relación de volumen en 0,1-50% en volumen es que la propiedad de deslizamiento de parte labrada y la resistencia a la corrosión de la parte fabricada son excelentes en este caso. El diámetro principal como es definido con respecto a la presente invención es la distancia más larga entre tangentes cuando se trazan dos tangentes en la periferia del compuesto intermetálico. A un tamaño de menos de 1 μm y una relación de volumen de menos de 0,1%, la contribución por el compuesto intermetálico del sistema Mg a la maquinabilidad y resistencia a la corrosión de las partes fabricadas ya no es observada. Cuando la relación en volumen sobre pasa el 50% se deteriora la maquinabilidad. Se observaron 10 secciones de capas de revestimientos arbitrarias por SM-EPMA (x1000) y el porcentaje en volumen del compuesto intermetálico del sistema Mg definido por la invención se determino a partir del valor medio por área unitaria.

Aunque todavía no esta claro el motivo por el que la estructura de la capa de revestimiento definida por la presente invención consigue esta excelente maquinabilidad (propiedad de deslizamiento) y resistencia a la corrosión de la parte fabricada, la razón se cree que es la acción combinada del funcionamiento de la capa de revestimiento de la fase de matriz como aglutinante y el compuesto intermetálico del sistema de Mg dispersado que funciona como una fase de barrera dura que muestra resistencia al raspado. Además de ello, se cree, en un entorno corrosivo, el Mg disuelve los compuestos de Mg para formar un revestimiento estable de hidróxido sobre el metal subyacente expuesto en las partes raspadas produciendo así un efecto inhibidor que funciona para aumentar la resistencia a la corrosión de las partes fabricadas. La razón para incluir en la invención los casos en que la fase única de Zn y/o la fase única de Al están interpuestas en la fase de matriz de aleación de Zn-Mg-Al de la capa de revestimiento es que se encontró que la fase única de Zn y/o fase única de Al, que a veces se mezclan en la fase de matriz de aleación de Zn-Mg-Al dependiendo de las condiciones de enfriamiento, no tienen ningún efecto sobre la resistencia al raspado incluso aunque este interpuesta en la capa de revestimiento, sino que en lugar de ello es ventajoso desde el aspecto de la adherencia del recubrimiento.

La razón para definir el compuesto intermetálico del sistema de Mg como un sistema de Mg-Si, sistema de Mg-Zn, sistema de Mg-Sn, sistema Mg-Fe, sistema de Mg-Ni, sistema de Mg-Al o sistema de Mg-Ti es que entre los compuestos intermetálicos del sistema de Mg, estos compuestos hacen que la propiedad de la resistencia al deslizamiento y la resistencia a la corrosión sean particularmente buenas. Aunque la mayoría de los tipos preferidos incluyen $MgZn_2$, Mg_2Sn y Mg_2Si , los compuestos no están limitados en modo alguno a estos.

En la presente invención, pueden ser usados como el material de acero subyacente del material del acero revestido con Zn o la lámina de acero revestida con Zn no solamente estas láminas de acero como lámina de acero inactivada con Al, acero con muy bajo contenido de carbono, acero de resistencia elevada y acero inoxidable, sino también diversos materiales laminares como conductos de acero, placas pesadas, varillas de alambres, varillas de barras y similares.

Cuando debe ser mejorada la resistencia a la corrosión de las partes fabricas se proporcionan una capa de revestimiento de Ni como una capa subyacente. El peso de revestimiento para el revestimiento subyacente de Ni es preferentemente no mayor que 2 g/m². Cuando sobre pasa 2 g/m², se deteriora la adherencia del revestimiento. El límite inferior del peso del revestimiento es preferentemente 0,2 g/m². La razón para la mejor resistencia a la corrosión de las partes fabricadas cuando está presente una capa de revestimiento de Ni por debajo del revestimiento se cree que es que el compuesto de Ni-Al-Fe-Zn que se forma en la superficie interfacial de capa de revestimiento-metal de base funciona como un tipo de aglutinante.

La película de cromato que sirve como la capa intermedia de la lámina de acero pintada puede ser aplicada mediante cualquier método que incluye por ejemplo, cromado electrolítico, cromado revestido, cromado reactivo, cromado con resina y similares. La función de la capa de cromato es mejorar la adherencia entre el revestimiento y la capa orgánica y por medio de esto, aumentar la resistencia a la corrosión.

La película orgánica que constituye la capa superior de la lámina de acero pintada no esta particularmente limitada. Ejemplos incluyen una resina de poliéster, amino-resina, resina etoxi, resina acrílica, resina de uretano, resina fluorada y similares. En un producto sometido a un tratamiento con máquinas particularmente enérgico, sin embargo, lo más preferible es usar un revestimiento de resina termoestable. Ejemplos de la película de revestimiento de resina

ES 2 283 142 T3

termoestable incluyen pinturas de sistemas de poliésteres como pintura epoxi-poliéster, pintura de poliéster, pintura de melamina-poliéster y pintura de uretano-poliéster, y pinturas acrílicas.

Las resinas alquídicas obtenidas sustituyendo parte del componente ácido de la resina de poliéster con un componente de ácido graso, la resina alquídica exenta de aceites que no experimenta desnaturalización de aceites, la pintura de sistema de poliéster usada conjuntamente con resina de melamina o poliisocianato como agente de curado y la resina acrílica combinada con cualquiera de diversos agentes reticulantes son mejores en la capacidad de tratamiento de otras pinturas y no experimentan un agrietamiento del revestimiento incluso después de un tratamiento energético con máquinas.

En la presente invención, la película de cromato de resina es una película, aplicada a 10-300 mg/m² en forma de cromo metálico, que se forma aplicando y secando un baño de cromato de resina que es añadido con un compuesto de cromo soluble en agua con una capacidad de reducción de cromo $\{Cr^{3+}/Cr^{3+} + Cr^{6+}\} \times 100(\%p)$ de no más de 7%, ajustado a una presencia conjunta de ácido fosfórico y el compuesto de cromo soluble en agua, de forma que la relación de H₃PO₄/CrO₃ (ácido crómico) sea de no menos de 1 y una relación de H₃PO₄/Cr⁶⁺ (ácido crómico) sea no mayor que 5, y combinado con una resina orgánica para constituir la relación de resina orgánica/CrO₃ (en forma de ácido crómico) de no menos de 1.

Los compuestos de cromo solubles en agua utilizables incluyen cromatos parcialmente reducidos obtenidos reduciendo ácido crómico anhidro, (bi)cromato de potasio, (bi)cromato de sodio, (bi)cromato de amonio u otros de estos bicromatos o cromatos reducidos con almidón o similar. Es preferible el uso de ácido crómico parcialmente reducido obtenido reduciendo ácido crómico anhidro. La capacidad de reducción de cromo del compuesto de cromo soluble en agua es definida como no más de 70% por que la estabilidad del baño durante el revestimiento es inferior o mayor que 70%.

En lo que respecta a la presencia conjunta de ácido fosfórico y el compuesto de cromo soluble en agua, la relación de H₃PO₄/CrO₃ (en forma de ácido crómico) es definida primero como no menor que 1, por que no puede ser obtenida una vida del baño de aproximadamente un mes a una temperatura del baño de 40°C a una relación de menos de 1. Es preferible una relación de aproximadamente 1,5-3,0.

A continuación, la relación de H₃PO₄/Cr⁶⁺ (en forma de ácido crómico) es definida como no mayor que 5, por que a una relación mayor que 5 la superficie de la lámina de acero revestida con zinc se ennegrece cuando es revestida con el baño. Es preferible una relación de 1,5-5.

La resina orgánica del baño de cromato de resinas es combinada con el compuesto de cromo soluble en agua a una relación cuantitativa especificada. Esta relación es definida como no menor que 1 por que el efecto de barrera producido por la resina es insuficiente y la resistencia a la corrosión es inferior a una relación de resina orgánica/CrO₃ (en forma de ácido crómico) de menos de 1. La relación es preferentemente de forma aproximada 1-20.

El tipo de resina no está particularmente limitado. Ejemplos utilizables incluyen, por ejemplo, resina epoxi, ácido acrílico, resina de poliuretano, resina de estireno-maleico, resina de fenol, resina de poliolefina, una mezcla de dos o más de estas y copolímeros de cualquiera de estas con otras resinas. Las formas de emulsiones utilizables, aunque dependen de la combinación con el grupo funcional, incluyen las polimerizadas en emulsión usando un agente tensioactivo de bajo peso molecular y las no polimerizadas en emulsión sin usar un agente tensioactivo.

Con el fin de mejorar adicionalmente la resistencia a la corrosión, la resistencia al raspado y otras cualidades de la lámina de acero tratada en la superficie, es aceptable añadir un coloide acuoso como coloide de SiO₂ o coloide TiO₂ al baño de tratamiento de cromato de resina de la presente invención.

El peso del revestimiento del baño de cromato de resina aplicado a la superficie de acero inoxidable es preferentemente 10-300 mg/m² en forma de cromo metálico. A menos de 10 mg/m², la resistencia a la corrosión es insuficiente mientras que a más de 300 mg/m² es onerosa.

Los métodos utilizables para efectuar el tratamiento con cromato de resina sobre la lámina de acero incluyen revestimiento con un dispositivo de revestimiento de rodillos, revestimiento con una escurridora de rodillos, revestimiento por inmersión y barrido con chorro de aire dosificador, revestimiento con aplicador espiral de capas de pintura, revestimiento por pulverización, revestimiento por cepillado y similares. El secado después del revestimiento puede ser efectuado también mediante un método ordinario.

La capa de película de tratamiento de metal de base exenta de cromo en la lámina de acero pintada de la presente invención se caracteriza por contener tanino o ácido tánico en una base de resina, particularmente una resina acuosa. La resistencia a la corrosión de las partes fabricadas es sinérgicamente aumentada combinando esta capa de película de tratamiento de metal de base con la capa de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si.

La función del tanino o ácido tánico de la capa de película de tratamiento de metal de base exento de cromo en la presente invención es reaccionar fuertemente y adherirse a la capa de revestimiento y, por otra parte adherirse a la resina, particularmente la resina acuosa. Se cree que la resina, particularmente la resina acuosa, que tiene el tanino o ácido tánico adherido a la misma, se adhiere fuertemente a la resina aplicada como revestimiento, con lo que la lámina

de acero pintada y el revestimiento se adhieren fuertemente sin usar el tratamiento de cromo convencionalmente empleado. Se cree también que están presentes en partes en las que el tanino o el ácido tánico están involucrados por sí mismos en la unión de la lámina de acero revestida y el revestimiento sin la intermediación de la resina, particularmente la resina acuosa.

5

La resina acuosa de la capa de película de tratamiento de metal de base exento de cromo de la presente invención se define que incluye, además de resinas solubles en agua, resinas que son intrínsecamente insolubles pero pueden adoptar un estado finamente dispersado en agua en la manera de una emulsión o suspensión. Las resinas utilizables como esta resina acuosa incluyen, por ejemplo, resina de poliolefina, resina de olefina acrílica, resina de poliuretano, resina de policarbonato, resina epoxi, resina de poliéster, resina alquídica, resina de fenol y otras resinas termoestables. Son preferibles las resinas reticulables. Las resinas particularmente preferibles son resina de olefina acrílica, resina de poliuretano y mezclas de estas resinas. Puede ser usada una mezcla o producto de polimerización de dos o más de estas resinas acuosas.

10

15

En presencia de la resina, particularmente, la resina acuosa, el tanino o ácido tánico se une fuertemente al revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si y al revestimiento para mejorar considerablemente la adherencia del revestimiento y, a través de esto, aumentar la resistencia a la corrosión de las partes labradas. El tanino o ácido tánico puede ser un tanino hidrolizable, un tanino condensado o un producto parcialmente descompuesto de cualquiera de estos. El tanino o ácido tánico puede ser, pero sin limitación particular, tanino hamamediz, tanino de zumaque, tanino gálico, tanino de algarrobo, tanino de dividivi, tanino de mirobolano, tanino de valonia, catecol y similares. Puede ser usado un producto disponible en el comercio como "Tannic Acid: AL" (Fuji Chemical Industry Co., Ltd.).

20

El contenido de tanino o ácido tánico es preferentemente 0,2-50 partes en peso de tanino o ácido tánico por 100 partes en peso de resina. Cuando el contenido de tanino o ácido tánico es menor que 0,2 partes en peso no se observa ningún efecto de su adición y la adherencia del revestimiento y la resistencia a la corrosión de las partes labradas es insuficiente. A más de 50 partes en peso, surgen problemas como que se degrada la resistencia a la corrosión en lugar de aumentar y que la solución de tratamiento gelifica cuando es almacenada durante un periodo de tiempo largo.

25

30

La nueva adición de sílice mejora la resistencia al raspado por abrasión, la adherencia del revestimiento y la resistencia a la corrosión. La sílice en granos finos en la presente invención es una cuyo diámetro de partículas microscópico hace posible que adopte un estado dispersado en agua estable cuando es dispersada en agua. La sílice de granos finos de este tipo debe contener poco sodio y otras impurezas y ser débilmente alcalina, pero por lo demás no está particularmente limitada. Se puede usar una sílice disponible en el comercio como "Snowtex N" (producto de la empresa Nissan Chemical Industries, Ltd.) o "Adelite AT-20N" (producto de la empresa Asahi Denka Kogyo K.K.).

35

El contenido de sílice de granos finos es preferentemente 10-500 partes en peso como contenido sólido por 100 partes en peso de resina. A menos de 10 partes en peso, el efecto de la adición es ligero, mientras que un contenido de más de 500 partes en peso no resulta económico porque se satura el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión. Pueden ser añadidos un agente tensioactivo, un inhibidor de la oxidación, un agente espumante, un pigmento y similares en la medida necesaria. Puede ser añadido un fluoruro mordiente para aumentar la adherencia. Los fluoruros mordientes utilizables e incluyen, por ejemplo, tetrahidrato de fluoruro de zinc, hexahidrato de hexafluorosilicato de zinc y similares. Análogamente, puede ser añadido un agente acoplante de silano para los fines de mejorar la adherencia. Como agentes de acoplamiento de silanos pueden ser citados, por ejemplo, γ -(2-aminoetil)amino-propiltrimetoxi-silano, amino-silano, γ -metacriloxipropil-trimetoxi-silano, N- β -(N-vinilbenzilaminoetil)- γ -amino-propiltrimetoxi-silano, (γ -glicidoxipropil)trimetoxi-silano, γ -mercaptopropiltrimetoxi-silano, metiltrimetoxi-silano, viniltrimetoxi-silano, cloruro de octadecildimetil[3-trimetoxisilil]propil]amonio, γ -cloropropilmetil-dimetoxi-silano, γ -mercaptopropilmetildimetoxi-silano, metiltricloro-silano, dimetildicloro-silano, trimetilcloro-silano y similares.

45

50

Otra forma de la capa de película de tratamiento de metal libre exento de cromo usada sobre una lámina de acero pintada de la presente invención se caracteriza por contener un agente de acoplamiento de silano en una base de resina, particularmente una resina acuosa. La resistencia a la corrosión de las partes fabricadas es sinérgicamente aumentada combinando esta capa de película de tratamiento de metal de base con la capa de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si. La resina acuosa de la capa de película de tratamiento de metal de base se define que incluye, además de resinas solubles en agua, resinas que son intrínsecamente solubles pero pueden adoptar un estado finamente dispersado en agua, a la manera de una emulsión o suspensión. Las resinas utilizables como una resina acuosa incluyen, por ejemplo, resina de poliolefina, resina de olefina acrílica, resina de poliuretano, resina de policarbonato, resina epoxi, resina de poliéster, resina alquídica, resina de fenol y otras resinas termoestables. Son preferibles las resinas reticulables. Las resinas particularmente preferibles son resinas de olefinas acrílicas, resina de poliuretano y mezclas de estas resinas. Puede ser usada una mezcla o producto de polimerización de dos o más de estas resinas acuosas.

60

En presencia de la resina, particularmente la resina acuosa, el agente de acoplamiento de silano se une fuertemente al revestimiento de aleación Zn-Mg-Al-Si y al revestimiento para mejorar considerablemente la adherencia del revestimiento, y a través de esto, aumentar la resistencia a la corrosión de las partes labradas. Como agentes de acoplamiento de silanos pueden ser citados, por ejemplo γ -(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxi-silano, γ -(2-aminoetil)-aminopropilmetiltrimetoxi-silano, amino-silano, γ -metacril-oxipropiltrimetoxi-silano, N- β -(N-vinilbenzilaminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxi-silano, γ -glicidoxipropil)trimetoxi-silano, γ -mercaptopropiltrimetoxi-silano, metiltrimetoxi-silano, viniltrimetoxi-silano, cloruro de octadecildimetil[3-(trimetoxisilil)propil]amonio, γ -cloropropilmetil-dimeto-

65

ES 2 283 142 T3

xi-silano, γ -mercaptopropilmetildimetoxi-silano, metiltricloro-silano, dimetildicloro-silano, trimetilcloro-silano y similares.

El contenido de agente de acoplamiento de silano es preferentemente 0,1-3000 partes de contenido de sólidos por 100 partes en peso de resina. A menos de 0,1 partes en peso, no puede ser obtenida una adherencia adecuada durante la fabricación y la resistencia a la corrosión es inferior por que la cantidad de agente de acoplamiento de silano es insuficiente. Más de 3000 partes en peso es ineconómico debido a que se satura el efecto de mejora de la adherencia. Una adición más de sílice mejora la resistencia al raspado por abrasión, la adherencia del revestimiento y la resistencia a la corrosión. La sílice de granos finos de la presente invención se refiere generalmente a sílice que tiene, como una característica, un diámetro de partículas microscópico que hace posible que mantenga un estado dispersado en agua estable sin ninguna sedimentación observada de forma semipermanente cuando es dispersada en agua. La sílice de granos finos de este tipo debe contener poco sodio y otras impurezas y ser débilmente alcalina, pero por lo demás no está particularmente limitada. Puede ser usada una sílice disponible en el comercio como "Snowtex N" (producto de la empresa Nissan Chemical Industries, Ltda.) o "Adelite AT-20N" (Producto de la empresa Asahi Denka Kogyo K.K.).

El contenido de sílice de granos es preferentemente 1-2000 partes en peso como contenido de sodios por 100 partes en peso de resina. Es más preferible un contenido de 10-400 partes en peso. A menos de 1 parte en peso, el efecto de la adición es ligero mientras que un contenido de más de 2000 partes en peso es ineconómico por que se satura el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión.

La adición de un fluoruro mordiente aumenta la adherencia del revestimiento. Los fluoruros mordientes utilizables incluyen tetrahidrato de fluoruro de zinc, hexahidrato de hexafluorosilicato de zinc y similares. El contenido de fluoruro mordiente es preferentemente 1000 partes en peso como contenido de sólidos por 100 partes en peso de resina. A menos de 0,1 parte en peso el efecto de la adición es ligero, mientras que un contenido de más de 1000 partes en peso es ineconómico por que se satura el efecto mordiente y no se mejora la adherencia del revestimiento.

Pueden ser añadidos un agente tensioactivo, un inhibidor de la oxidación, un agente espumante y similares en la medida necesaria.

Los métodos aplicables para suministrar la capa de película de tratamiento de metal de base exento de cromo incluye, pero sin estar particularmente limitados, métodos de revestimiento generalmente conocidos como, por ejemplo, revestimiento con rodillos, pulverización con aire y pulverización sin aire. Un secado y una cocción después del revestimiento pueden ser efectuados, con consideración de la polimerización o reacción de curado de la resina, mediante un método como el uso de un horno de aire caliente, un horno de calentamiento por inducción, un horno infrarrojos y similar, o mediante un método que use una combinación de estos. Además de ello, dependiendo del tipo de resina acuosa usada, es posible también un curado por rayos ultravioleta o haz de electrones. Por otra parte, el secado puede ser efectuado espontáneamente sin usar un secado forzado, o la lámina de acero revestida con aleación de Zn-Mg-Al-Si puede ser precalentada antes del revestimiento y seguidamente puede ser efectuado el secado espontáneamente.

El peso del revestimiento de la capa de película de tratamiento de metal de base exento de cromo después del secado es preferentemente 10-3000 mg/m². A menos de 10 mg/m², la adherencia es inferior y la resistencia a la corrosión de las partes labradas es insuficiente. Por otra parte un contenido de más de 3000 mg/m² no solamente es ineconómico, sino que degrada también la capacidad de tratamiento y además hace que la resistencia a la corrosión sea inferior.

La lámina de acero pintada de la presente invención se caracteriza por tener una capa de película orgánica sobre una lámina de acero revestida con aleación de Zn-Mg-Al-Si tratada con un metal de base. Como la película orgánica, puede ser usada una resina de poliolfina, resina acrílica, resina de uretano, resina epoxi, resina de poliéster, resina de cloruro de vinilo, resina fluorada, resina de butiral, resina de policarbonato, resina de fenol y similar. Pueden ser usados también mezclas y copolímeros de estos. Pueden ser usados también conjuntamente con una resina de isocianato, amino-resina, agente de acoplamiento de silano o agente de acoplamiento de titanio, como componentes auxiliares. Como la resina de resina de acero revestida según la presente invención es usada en muchos casos como tal, sin manejos adicionales después de la fabricación, son preferibles en aplicaciones sometidas a una fabricación en condiciones energéticas un sistema de resina de poliéster reticulada con melamina, un sistema de resina de resina de poliéster reticulada con resina de uretano (isocianato, resina de isocianato), un sistema de resina de cloruro de vinilo, un sistema de resina fluorada (de tipo soluble en disolventes, tipo en mezcla de dispersión con resina acrílica).

El grosor de la capa de película orgánica de la presente invención es adecuadamente 1 μ m-100 μ m. La razón para definir el grosor como no menos de 1 μ m es que para menos μ m, no puede ser asegurada la resistencia a la corrosión. La razón para definir el grosor a no más de 100 μ m es que un grosor mayor que 100 μ m es desventajoso desde el aspecto de los costes. El grosor es preferentemente no mayor que 20 μ m. La capa de película orgánica puede ser una capa única o una capa compuesta. La película orgánica usada en el método de la presente invención puede ser combinada, en la medida necesaria, con aditivos como un plastificante, antioxidante, estabilizador en calor, partículas inorgánicas, pigmento, lubricante orgánico y similares.

Cuando la tapa de película orgánica de la presente invención es aplicada con un color, tiene una característica de poder ser usada como tal sin un revestimiento adicional sobre la misma. La capa de película orgánica es coloreada mediante un pigmento, colorante o similar. Como el pigmento pueden ser usados los conocidos independientemente de los tipos inorgánicos, orgánicos o una composición de ambos. Ejemplos que pueden ser citados incluyen pigmentos

de cianina como blanco de titanio, amarillo de zinc, blanco de alúmina y azul de cianina, negro de carbono, óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo, naranja de molibdato, amarillo de Hasa, naranja de pirazolona, pigmento azoicos, índigo, azul prusiano, pigmento policíclico condensado y similares. Otros que pueden ser mencionados incluyen fragmentos metálicos/polvo/pigmento perlítico, pigmento de mica, colorante indigoide, colorante se azufre, colorante de ftalocianina, colorante de difenilmetano, colorante nitro, colorante de acridina y similares. La concentración de pigmento de la capa de la película orgánica no está particularmente limitada y es suficiente con determinar la con referencia al color requerido y/o polvo oculto.

Los pigmentos no directamente relacionados con la coloración y aditivos que pueden ser añadidos incluyen, por ejemplo, pigmentos como sulfato de bario carbonato de calcio, arcilla de caolín y similares, aditivos como un agente desespumante, un agente nivelador, un agente adyuvante de la dispersión y similares, componentes de ceras orgánicas del sistema de polietileno, polipropileno, éster, parafina, flúor y similares, componentes de ceras inorgánicas como bisulfato de molibdeno, y un diluyente, un disolvente, agua y similares para reducir la viscosidad del material de revestimiento.

La cantidad de pigmento anti-oxidante añadido es preferentemente 1-40% basado en el contenido de sólidos de la película. A menos de 1% en peso, la mejora de la resistencia a la corrosión es insuficiente, mientras que a más de 40% en peso, se reduce un desprendimiento de la capa de película orgánica durante la fabricación y la resistencia a la corrosión se hace inferior.

El grosor del revestimiento subyacente que contiene pigmento anti-oxidante es preferentemente no mayor que 30 μm . A más de 30 μm , se reduce la capacidad de tratamiento, se produce un desprendimiento de la capa de película orgánica durante la fabricación y la resistencia a la corrosión se hace también inferior.

El revestimiento subyacente que contiene pigmento anti-oxidante puede ser aplicado mediante un método conocido. Ejemplos incluyen revestimiento con rodillos, revestimiento por cortina, pulverización con aire, pulverización sin aire, inmersión, revestimiento por cepillado, revestimiento con barras y similares. El revestimiento subyacente es posteriormente secado y curado calentado con aire caliente, calentamiento por inducción, infrarrojos cercano, infrarrojos lejano o similar. Si la resina de la capa de película orgánica es curable con un haz de electrones o rayos ultravioletas, es curada mediante exposición a estos. Estos métodos pueden ser usados en combinación.

Aunque el grosor de la capa de película orgánica coloreada no está particularmente limitado, el grosor en seco es preferentemente de no menos de 5 μm , para obtener una apariencia uniforme. Aunque el grosor de la película no tiene un límite superior, el grosor en seco mediante un revestimiento único en el caso de un revestimiento continuo perfilado es habitualmente de aproximadamente 50 μm , mientras que en el caso de un revestimiento discontinuo de una lámina cortada, la coacción se puede realizar bajo condiciones suaves y el límite superior del grosor se eleva hasta aproximadamente 50 μm . Cuando las láminas son tratadas individualmente mediante revestimiento por pulverización o similar, el límite superior del grosor se eleva adicionalmente.

Ejemplos

La presente invención se explicará seguidamente específicamente con referencia a los Ejemplos.

Ejemplo 1

Se prepararon láminas enfriadas con sus rodillas de 0,8 mm de grosor y se sometieron a galvanización por inmersión en caliente durante 3 segundos en baños de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si a 450-650°C que diferían en las cantidades de Mg, Al y Si en los baños y seguidamente se ajustaron a un revestimiento que tenía un peso de revestimiento de 135 g/m² mediante barrido N₂. Las composiciones de las capas de revestimiento de las láminas de acero revestidas con Zn obtenidas se muestran en la Tabla 1. A algunas de las muestras se les proporcionó capas de revestimiento previo de Ni como capas subyacentes.

Cada lámina de acero revestida producida de la manera que antecede fue cortada a 150 x 70 mm, fue perfilada 180 grados pulverizada durante 2000 horas con salmuera al 5% a 35°C y seguidamente se examinaron en cuanto a una relación de área oxidada roja. Una valoración de 3 o más se definió como que superaba la prueba.

(Valoración)	(Relación de área oxidada roja)
--------------	---------------------------------

5:	Menos de 5%
----	-------------

4:	5% a menos de 10%
----	-------------------

3:	10% a menos de 20%
----	--------------------

2:	20% a menos de 30%
----	--------------------

1:	30% o más
----	-----------

ES 2 283 142 T3

Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. Los materiales de la presente invención exhibieron todos una excelente resistencia a la corrosión.

TABLA 1

N°	Revestimiento previo de Ni (g/m ²)	Composición de capa galvanizante por inmersión en caliente (%p)			Valoración de resistencia a la corrosión	Comentario
		Mg	Al	Si		
1	Ninguno	1	2	0,06	3	*
2	Ninguno	1	19	0,6	3	
3	Ninguno	3	5	0,15	4	O
4	Ninguno	4	8	0,25	4	
5	Ninguno	5	10	0,3	4	
6	Ninguno	5	15	0,45	4	
7	Ninguno	5	15	1,5	4	
8	Ninguno	6	2	0,06	3	*
9	Ninguno	6	4	0,12	4	O
10	Ninguno	10	2	0,06	3	*
11	Ninguno	10	10	0,3	4	O
12	0,5	3	5	0,15	5	
13	0,5	4	8	0,25	5	
14	0,5	5	10	0,3	5	
15	0,5	6	4	0,12	5	
16	3	5	10	3	3	Ejemplo Comparativo
17	Ninguno	0	0,2	0	1	
18	Ninguno	0,5	20	0,6	1	
19	Ninguno	5	20	0,6	2	
20	Ninguno	12	1	0,03	2	
21	Ninguno	12	15	0,45	2	
22	Ninguno	5	15	0	1	
23	Ninguno	5	15	3	2	

* No forma parte de la invención

O Ejemplo de la invención

Ejemplo 2

Se prepararon láminas con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometieron a galvanización por inmersión en caliente durante 3 segundos en baños de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si a 450-650°C que diferían en las cantidades de Mg, Al y Si en los baños y seguidamente se ajustaron a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. Las composiciones de las capas de revestimiento de las láminas de acero revestidas con Zn obtenidas se muestran en la Tabla 2. A algunas de las muestras se les proporcionó capas de revestimiento previo de Ni como capas subyacentes.

Las láminas de acero revestidas con aleación de Zn-Mg-Al-Si fueron seguidamente sumergidas en una solución de tratamiento de cromato de tipo revestimiento para realizar el tratamiento de cromato. El peso del revestimiento de la película de cromato se hizo a 50 mg/m² en forma de Cr. Se aplicó una pintura de epoxi-poliéster sobre la película de cromato como imprimación con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente para ajustar el grosor a 5 µm. Como una capa superior se aplicó pintura de poliéster con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente para ajustar el grosor a 20 µm.

Cada lámina de acero pintada producida de la manera que antecede fue perfilada 180°C y fue evaluado el estado de aparición de oxidación roja del perfilado después de 20 ciclos de CCT y se le asignó unas de las siguientes puntuaciones. Un ciclo de CCT consistía en SST 2 h → secado 4 h → remojado 2 h. Una valoración de 3 o más se definió como que superó la prueba. Una valoración de 3 o más se definió como que superaba la prueba.

(Valoración)	(Relación de área oxidada roja)
--------------	---------------------------------

5:	Menos de 5%
4:	5% a menos de 10%
3:	10% a menos de 20%
2:	20% a menos de 30%
1:	30% o más

Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2. Los materiales de la presente invención exhibieron todos una excelente resistencia a la corrosión.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 283 142 T3

TABLA 2

Nº	Revestimiento previo de Ni (g/m ²)	Composición de capa galvanizante por inmersión en caliente (%p)			Valoración de resistencia a la corrosión	Comentario
		Mg	Al	Si		
1	Ninguno	1	2	0,06	3	*
2	Ninguno	1	19	0,6	4	
3	Ninguno	3	5	0,15	4	0
4	Ninguno	4	8	0,25	4	
5	Ninguno	5	10	0,3	4	
6	Ninguno	5	15	0,45	4	
7	Ninguno	5	15	1,5	4	
8	Ninguno	6	2	0,06	3	*
9	Ninguno	6	4	0,12	4	0
10	Ninguno	10	2	0,06	3	*
11	Ninguno	10	10	0,3	4	0
12	0,5	3	5	0,15	5	
13	0,5	4	8	0,25	5	
14	0,5	5	10	0,3	5	
15	0,5	6	4	0,12	5	
16	3	5	10	3	3	
17	Ninguno	0	0,2	0	1	Ejemplo Comparativo
18	Ninguno	0,5	20	0,6	1	
19	Ninguno	5	20	0,6	1	
20	Ninguno	12	1	0,03	2	
21	Ninguno	12	15	0,45	2	
22	Ninguno	5	15	0	1	
23	Ninguno	5	15	3	2	

* No forma parte de la invención

0 Ejemplo de la invención

Ejemplo 3

Se preparó una lámina con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometieron a galvanización por inmersión en caliente durante 3 segundos en un baño de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si a 450°C y seguidamente se añadió a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. Se aplicó una capa de revestimiento de Ni como una capa subyacente. La composición de la capa de revestimiento de la lámina de acero revestida con Zn obtenida comprendía 3% de Mg, 5% de Al y 0,15% de Si.

La lámina de acero revestida con aleación de Zn-Mg-Al-Si se sumergió seguidamente en una solución de tratamiento de tipo revestimiento para realizar un tratamiento de cromato. El peso del revestimiento de la película de cromato se hizo a 50 mg/m² en forma de Cr.

Se aplicó una pintura de epoxi-poliéster, pintura de poliéster, pintura de melanita-poliéster, pintura de uretano-poliéster o pintura acrílica en un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado con aire caliente para ajustar el grosor como se muestra en la Tabla 3 y Tabla 4.

Análogamente de usaron láminas de acero galvanizadas revestidas por inmersión en caliente como ejemplos comparativos.

Cada lámina de acero pintada producida de la manera que antecede fue perfilada 180° y fue evaluado el estado de aparición de oxidación roja del perfilado después de 120 ciclos de CCT y se le asignó unas de las siguientes puntuaciones. Un ciclo de CCT consistía en SST 2 h → secado 4 h → remojado 2 h. Una valoración de 3 o más se definió como que superó la prueba.

(Valoración)	(Relación de área oxidada roja)
--------------	---------------------------------

5:	Menos de 5%
----	-------------

4:	5% a menos de 10%
----	-------------------

3:	10% a menos de 20%
----	--------------------

2:	20% a menos de 30%
----	--------------------

1:	30% o más
----	-----------

Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3 y Tabla 4. Los materiales de la presente invención exhibieron todos una excelente resistencia a la corrosión.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 283 142 T3

TABLA 3

Nº	Tipo de pintura	Grosor (µm)	Tipo de revestimiento	Valoración de resistencia a la corrosión	Comentario
1	Pintura de poliéster	20	Galvanización por inmersión en caliente	2	Ejemplo Comparativo
2		100		1	
3		5	Revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si	4	Ejemplo de la invención
4		10		5	
5		20		5	
6		50		5	
7		100		4	
8	Pintura de epoxi-poliéster	20	Galvanización por inmersión en caliente	2	Ejemplo Comparativo
9		100		1	
10		5	Revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si	4	Ejemplo de la invención
11		10		5	
12		20		5	
13		50		5	
14		100		4	
15	Pintura de melamina-poliéster	20	Galvanización por inmersión en caliente	2	Ejemplo Comparativo
16		100		1	
17		5	Revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si	4	Ejemplo de la invención
18		10		20	
19		20		5	
20		50		5	
21		100		5	
22	Pintura de uretano-poliéster	20	Galvanización por inmersión en caliente	4	Ejemplo Comparativo
23		100		2	
24		5	Revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si	1	Ejemplo de la invención
25		10		5	
26		20		5	
27		50		5	
28		100		4	
29	Pintura acrílica	20	Galvanización por inmersión en caliente	2	Ejemplo Comparativo
30		100		1	
31		5	Revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si	4	Ejemplo de la invención
32		10		5	
33		20		5	

ES 2 283 142 T3

TABLA 4

Nº	Tipo de pintura	Grosor (µm)	Tipo de revestimiento	Valoración de resistencia a la corrosión	Comentario
34	Pintura Acrílica	50	Revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si	5	Ejemplo de la invención
35		100		4	
36	Pintura de epoxi-poliéster + pintura de poliéster	5+15	Galvanización por inmersión en caliente	2	Ejemplo comparativo
37		5+95		1	
38		5+5	Revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si	5	Ejemplo de la invención
39		5+10		5	
40		5+20		5	
41		5+50		5	
42		5+95		4	
43	Pintura de epoxi-poliéster + pintura de melamina-poliéster	5+15	Galvanización por inmersión en caliente	2	Ejemplo comparativo
44		5+95		1	
45		5+5	Revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si	5	Ejemplo de la invención
46		5+10		5	
47		5+20		5	
48		5+50		5	
49		5+95		4	
50	Pintura de melamina-poliéster + Pintura de uretano-poliéster	5+15	Galvanización por inmersión en caliente	2	Ejemplo Comparativo
51		5+95		1	
52		5+5	Revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si	5	Ejemplo de la invención
53		5+10		5	
54		5+20		5	
55		5+50		5	
56		5+95		4	
57	Pintura de epoxi-poliéster + pintura acrílica	5+15	Galvanización por inmersión en caliente	2	Ejemplo Comparativo
58		5+95		1	
59		5+5	Revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si	5	Ejemplo de la invención
60		5+10		5	
61		5+20		5	
62		5+50		5	
63		5+95		4	

Ejemplo 4

Se prepararon láminas mediante rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y fueron sometidas a galvanización por inmersión en caliente durante 3 segundos en baños de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si a 450-650°C que diferían en las cantidades de Mg, Al y Si en los baños seguidamente se ajustaron a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. Las composiciones de las capas de revestimiento de las láminas de acero revestidas con Zn obtenidas se muestran en la Tabla 5. A algunas de las muestras se les proporcionaron capas de revestimiento previo de Ni como capas subyacentes.

Se añadió un baño de cromato de resina con un compuesto de cromo soluble en agua en una capacidad de reducción de cromo $\{Cr^{3+}/Cr^{3+} + Cr^{6+}\} \times 100$ (%p) de 40(%p), se ajustó a una presencia conjunta de ácido fosfórico y el compuesto de cromo soluble en agua de forma de que la relación de H₃PO₄/CrO₃ (en forma de ácido crómico) fuera 2 y la relación de H₃PO₄/Cr⁶⁺ (en forma de ácido crómico) fuera 3,3 se combinó con una resina orgánica para constituir la relación de resina orgánica/CrO₃ (en forma de ácido crómico) de 6,7 y se combinó con SiO₂ coloidal para constituir la relación de SiO₂/CrO₃ (en forma de ácido crómico) de 3, y las láminas de acero revestidas con aleación de Zn-Mg-Al-Si se revistieron con la misma y se secaron para realizar el tratamiento de cromato de resina. El peso del revestimiento de la película de cromato de resina se constituyó de 50 mg/m² en forma de Cr. La emulsión acrílica de tipo sin emulsionar se usó como la resina orgánica.

Cada lámina de acero revestida producida de la manera que antecede fue cortada en 150 x 70 mm fue pulverizada durante 240 horas con salmuera al 5% a 35°C y seguidamente fue examinada en cuanto a la relación de área oxidada blanca. Una valoración de 3 o más se definió como que superaba la prueba.

(Valoración)	(Relación de área oxidada blanca)
--------------	-----------------------------------

5:	Sin oxidación blanca
----	----------------------

4:	Velocidad de aparición de oxidación blanca menor que 10%
----	--

3:	Velocidad de aparición de oxidación blanca menor que 20%
----	--

2:	Velocidad de aparición de oxidación blanca menor que 30%
----	--

1:	Velocidad de aparición de oxidación blanca de 30% o mayor
----	---

Láminas de acero revestidas con Zn análogamente cortadas a 150 x 70 mm fueron perfiladas a 180° por la mitad y sometidas a 30 ciclos de CCT, en que cada ciclo consistía en pulverización de salmuera 2 h → secado 4 h → remojado 2 h. La resistencia a la corrosión se evaluó puntuando el estado de aparición de oxidación roja usando la siguiente escala. Una valoración de 3 o más se definió como que superaba la prueba.

(Valoración)	(Relación de área oxidada blanca)
--------------	-----------------------------------

5:	Velocidad de aparición de oxidación roja menor que 5%
----	---

4:	Velocidad de aparición de oxidación roja 5% a menos de 10%
----	--

3:	Velocidad de aparición de oxidación roja 10% a menos de 20%
----	---

2:	Velocidad de aparición de oxidación roja 20% a menos de 30%
----	---

1:	Velocidad de aparición de oxidación roja 30% o mas
----	--

Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5. Los materiales de la presente invención exhibieron todos una excelente resistencia a la corrosión.

ES 2 283 142 T3

TABLA 5

N°	Revestimiento previo de Ni (g/m ²)	Composición de capa galvanizante por inmersión en caliente (%p)			Propiedad de oxidación blanca	Valoración de resistencia a la corrosión	Comentario
		Mg	Al	Si			
1	Ninguno	1	2	0,06	3	3	*
2	Ninguno	1	19	0,6	4	3	
3	Ninguno	3	5	0,15	4	4	O
4	Ninguno	4	8	0,25	5	4	
5	Ninguno	5	10	0,3	4	4	
6	Ninguno	5	15	0,45	4	4	
7	Ninguno	5	15	1,5	4	4	
8	Ninguno	6	2	0,06	3	3	*
9	Ninguno	6	4	0,12	4	4	O
10	Ninguno	10	2	0,06	3	3	*
11	Ninguno	10	10	0,3	4	4	O
12	0,5	3	5	0,15	4	5	
13	0,5	4	8	0,25	4	5	
14	0,5	5	10	0,3	4	5	
15	0,5	6	4	0,12	4	5	
16	3	5	10	3	1	3	
17	Ninguno	0	0,2	0	4	1	Ejemplo Comparativo
18	Ninguno	0,5	20	0,6	4	1	
19	Ninguno	5	20	0,6	4	2	
20	Ninguno	12	1	0,03	2	2	
21	Ninguno	12	15	0,45	4	2	
22	Ninguno	5	15	0	4	1	
23	Ninguno	5	15	3	4	2	

* No forma parte de la invención

O Ejemplo de la invención

ES 2 283 142 T3

Ejemplo 5

Se preparó una lámina con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometió a galvanización por inmersión en caliente durante 3 segundos en un baño de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si a 550° y seguidamente se añadió a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. Se aplicó una capa de revestimiento previo de Ni como una capa subyacente. La composición de la capa de revestimiento de la lámina de acero revestida con Zn obtenida comprendía 3% de Mg, 5% de Al y 0,15% de Si.

La lámina de acero revestida con aleación de Zn-Mg-Al-Si fue seguidamente revestida en baños de cromato de resina ajustados a las composiciones mostradas en la Tabla 6 y Tabla 7 y se secaron para realizar el tratamiento de cromato. Se añadió SiO₂ coloidal con los baños de cromato para hacer que la relación de SiO₂-CrO₃ en (forma de ácido crómico) fuera 3. Se usaron una emulsión acrílica de tipo sin emulsionar y resina acrílica soluble en agua como la resina orgánica. El peso del revestimiento se hizo de 3-300 g/m² en forma de cromo metálico.

El rendimiento de las láminas de acero revestidas producidas de la manera que antecede se evaluó considerando los siguientes aspectos.

1) Estabilidad: los baños de cromato de resina se colocaron en un secador a 40°C y se registró el número de días para la aparición de gelificación, sedimentación, separación y similares. Los que superaron la prueba de 25 días o más se estimaron que eran buenos en cuanto la estabilidad del baño.

2) Tono del color: El amarilleo YI de las muestras se midió usando un medidor de la diferencia de color. La apariencia blanca exhibía aumentos con un YI de creciente. Una valoración de 3 o más en la siguiente escala se definió como que superaba la prueba.

(Valoración)	(Tono de color)
--------------	-----------------

4:	YI < -1,0
----	-----------

3:	1- < YI < 1
----	-------------

2:	1 < YI < 5
----	------------

1:	5 < YI
----	--------

3) Resistencia a la corrosión: Cada lámina de acero revestida se cortó hasta 150 x 70 mm, se pulverizó durante 240 horas con sal muera al 5% a 35°C y seguidamente se examinó en cuanto a la relación de área oxidada blanca. Una valoración de 3 o más se definió como que superaba la prueba.

(Valoración)	(Relación de área oxidada blanca)
--------------	-----------------------------------

5:	Sin oxidación blanca
----	----------------------

4:	Velocidad de aparición de oxidación blanca menor que 10%
----	--

3:	Velocidad de aparición de oxidación blanca 10% a menos de 20%
----	---

2:	Velocidad de aparición de oxidación blanca 20% a menos de 30%
----	---

1:	Velocidad de aparición de oxidación blanca 30% o mas
----	--

Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6 y Tabla 7. Los materiales de la presente invención exhibieron todos una excelente resistencia a la corrosión.

Tabla 6

N°	Especificaciones de la muestra							Resultados de evaluación del rendimiento			Comentario	
	CrO ₃	Cap. reducción de cromo (g)	H ₃ PO ₄ (g/l)	H ₃ PO ₄ /Cr ^{VI} /O ₃	H ₃ PO ₄ /CrO ₃	Tipo de resina	Resina/CrO ₃	Peso de revest. de Cr (mg/m ²)	Tono de color (índice YI)	Estabilidad del baño (días)		Resistencia a la corrosión
1	5	40	45	15	9	A	20	50	1	≥ 30	2	Ejemplo Comparativo
2	3,3	40	30	15	9	A	20	50	1	≥ 30	2	
3	1,7	40	15	15	9	A	20	50	1	≥ 30	2	
4	10	40	45	7,5	4,5	A	10	50	1	≥ 30	3	
5	6,7	40	30	7,5	4,5	A	10	50	1	≥ 30	3	Ejemplo de la invención
6	3,3	40	15	7,5	4,5	A	10	50	2	≥ 30	3	
7	15	40	45	5	3	A	6,7	50	4	≥ 30	4	
8	10	40	30	5	3	A	6,7	50	4	≥ 30	4	
9	5	40	15	5	3	A	6,7	50	4	≥ 30	4	Ejemplo Comparativo
10	15	40	30	3,3	2	A	6,7	50	4	≥ 30	4	
11	10	40	20	3,3	2	A	6,7	50	4	≥ 30	4	
12	5	40	10	3,3	2	A	6,7	50	4	≥ 30	4	
13	15	40	15	1,7	1	A	6,7	50	4	≥ 30	4	Ejemplo de la invención
14	10	40	10	1,7	1	A	6,7	50	4	25	4	
15	5	40	5	1,7	1	A	6,7	50	4	25	4	
16	15	40	30	3,3	2	A	6,7	50	3	≥ 30	2	
17	15	40	30	3,3	2	A	6,7	3	4	≥ 30	1	Ejemplo Comparativo
18	15	40	30	3,3	2	A	6,7	150	4	≥ 30	5	
19	15	40	30	3,3	2	A	6,7	300	3	≥ 30	5	
20	5	50	45	18	9	A	20	50	1	≥ 30	2	
21	3,3	50	30	18	9	A	20	50	1	≥ 30	2	Ejemplo Comparativo
22	1,7	50	15	18	9	A	20	50	1	≥ 30	2	
23	10	50	45	9	4,5	A	10	50	1	≥ 30	2	
24	6,7	50	30	9	4,5	A	10	50	1	≥ 30	3	
25	3,3	50	15	9	4,5	A	10	50	2	≥ 30	3	Ejemplo de la invención
26	15	50	45	6	3	A	6,7	50	2	≥ 30	4	
27	10	50	30	6	3	A	6,7	50	2	≥ 30	4	
28	5	50	15	6	3	A	6,7	50	2	≥ 30	4	
29	15	50	30	4	2	A	6,7	50	4	≥ 30	4	Ejemplo de la invención
30	10	50	20	4	2	A	6,7	50	4	≥ 30	4	

Resina A: Emulsión acrílica de tipo sin emulsionar Resina B: resina acrílica soluble en agua

Tabla 7

N°	Especificaciones de la muestra										Resultados de evaluación del rendimiento			Comentario
	CrO ₃	Cap. reducción de cromo (%)	H ₃ PO ₄ (g/l)	H ₃ PO ₄ /Cr ^(VI) O ₃	H ₃ PO ₄ /CrO ₃	Tipo de resina	Resina/CrO ₃	Peso de revest. de Cr (mg/m ²)	Tono de color (índice YI)	Estabilidad del baño (días)	Resistencia a la corrosión			
31	5	50	10	4	2	A	6,7	50	4	≥ 30	4	Ejemplo de la invención		
32	15	50	15	2	1	A	6,7	50	4	≥ 30	4			
33	10	50	10	2	1	A	6,7	50	4	25	4			
34	5	50	5	2	1	A	6,7	50	4	25	4			
35	15	50	30	4	2	A	1	50	4	≥ 30	4			
36	10	50	20	4	2	A	1	50	4	≥ 30	4			
37	5	50	10	4	2	A	1	50	4	≥ 30	4			
38	15	0	15	1	1	A	6,7	50	4	≥ 30	4			
39	15	10	15	1,1	1	A	6,7	50	4	≥ 30	4			
40	15	20	15	1,3	1	A	6,7	50	4	≥ 30	4			
41	15	30	15	1,4	1	A	6,7	50	4	≥ 30	4	Ejemplo Comparativo		
42	15	60	15	2,5	1	A	6,7	50	4	28	4			
43	15	70	15	3,3	1	A	6,7	50	3	25	3			
44	15	80	15	5	1	A	6,7	50	3	5	3			
45	15	0	7,5	1	0,5	A	6,7	50	4	5	4			
46	15	0	15	1	1	B	6,7	50	4	≥ 30	4			
47	15	10	15	1,1	1	B	6,7	50	4	≥ 30	4			
48	15	20	15	1,3	1	B	6,7	50	4	≥ 30	4			
49	15	30	15	1,4	1	B	6,7	50	4	≥ 30	4			
50	15	40	15	1,7	1	B	6,7	50	4	≥ 30	4		Ejemplo de la invención	
51	15	50	15	2	1	B	6,7	50	4	≥ 30	4			
52	15	60	15	2,5	1	B	6,7	50	4	28	4			
53	15	70	15	3,3	1	B	6,7	50	3	25	3			
54	15	80	15	1	1	B	6,7	50	3	5	3	Ejemplo Comparativo		

Ejemplo 6

Se prepararon primero láminas con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y seguidamente se sometieron a galvanización por inmersión en caliente durante 3 segundos en un baño de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si a 450-650°C, que diferían en las cantidades de Mg, Al y Si en los baños y seguidamente se ajustaron a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. Se aplicó una capa de revestimiento previo de Ni como una capa subyacente. Las composiciones de las capas de revestimiento de las láminas de acero revestidas con Zn obtenidas se muestran en la Tabla 8. Las secciones transversales de la lámina de acero revestida se observaron con un SEM (microscopio de electrónico de exploración). Las estructuras metálicas de las tapas de revestimiento observadas se indican también en la Tabla 8.

Cada lámina de acero revestida producida de la manera que antecede se cortó en 150 x 70 mm y se examinó de corrosión en peso después de 30 ciclos de CCT, un ciclo de CCT consistía en SST en 6 h → secado 4 h → remojado 4 h → congelación 4 h. Una valoración de 60 g/m² o menos se definió como que superaba la prueba. Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 8. Los materiales entre los de la presente invención en los que se observó una fase de Mg₂Si tenían una pérdida en peso de corrosión particularmente baja y exhibían una buena resistencia a la corrosión.

TABLA 8

Nº	Composición de capa de galvanización por inmersión en caliente (%p)			Fase de Si	Fase de Mg ₂ Si	Cristal ternario	Fase de Al	Fase de Zn	Fase de MgZn ₂	Pérdida de corrosión en peso (g/m ²)
	Mg	Al	Si							
1	1	19	0,6	0		0	0			45
2	3	5	0,15		0	0	0	0		20
3	4	8	0,25		0	0	0	0	0	8
4	5	10	0,3		0	0	0	0	0	4
5	5	15	0,45		0	0	0		0	2
6	5	15	1,5		0	0	0		0	1
7	6	2	0,06	0		0		0	0	50
8	6	4	0,12		0	0		0	0	16
9	10	2	0,06	0		0		0	0	55
10	10	10	0,3		0	0	0		0	3
11	3	6	0,1		0	0	0	0		18

* No forma parte de la invención

Ejemplo 7

Se prepararon láminas con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometieron a galvanización por inmersión en caliente mediante inmersión durante 3 segundos en baños de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si a 450-650°C que diferían en las cantidades de elemento añadidos en los baños, y seguidamente se sometieron a un revestimiento que tenía un peso de revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂.

Las composiciones de las capas de revestimiento de las láminas de acero revestidas con Zn obtenidas se muestran en las Tablas 9-11. A algunas de las muestras se les proporcionaron capas de revestimiento previo de Ni como capas subyacentes.

Después de la producción de la manera que antecede, el perfil de cada lámina de acero revestida se cortó hasta 150 x 70 mm y se perfilaron 180 grados y se evaluaron después de 40 ciclos de CCT en cuanto al estado de aparición de oxidación roja, de acuerdo con los criterios mostrados a continuación. Una valoración de 3 o más se definió como que superaba la prueba.

Un ciclo de CCT consistía en SST en 6 h → secado 4 h → remojado 4 h y congelación 4 h.

Estado de aparición de oxidación roja

(Valoración) (Relación de área oxidada roja)

5:	Menos de 5%
4:	5% a menos de 10%
3:	10% a menos de 20%
2:	20% a menos de 30%
1:	30% o más

Los resultados de la evaluación se muestran en las Tablas 12-14. Los materiales de la presente invención exhibieron todos una excelente resistencia a la corrosión.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 9

N°	Revestimiento previo de Ni (g/m ²)	Composición de capa de galvanización por inversión en caliente (%p)						Comentario
		Mg	Al	Si	In	Bi	Sn	
1	Ninguno	2	2	0,06	0,5			No forma parte de la invención
2	Ninguno	2	2	0,06		0,5		No forma parte de la invención
3	Ninguno	2	2	0,06			5	No forma parte de la invención
4	Ninguno	2	2	0,06	0,5	0,5		No forma parte de la invención
5	Ninguno	2	2	0,06	0,5		5	No forma parte de la invención
6	Ninguno	2	2	0,06		0,5	5	No forma parte de la invención
7	Ninguno	2	2	0,06	0,5	0,5	5	No forma parte de la invención
8	Ninguno	2	19	0,6	0,5			Ejemplo de la invención
9	Ninguno	2	19	0,6		0,5		Ejemplo de la invención
10	Ninguno	2	19	0,6			5	Ejemplo de la invención
11	Ninguno	2	19	0,6	0,5	0,5		Ejemplo de la invención
12	Ninguno	2	19	0,6	0,5		5	Ejemplo de la invención
13	Ninguno	2	19	0,6		0,5	5	Ejemplo de la invención
14	Ninguno	2	19	0,6	0,5	0,5	5	Ejemplo de la invención
15	Ninguno	5	10	0,3	0,5			Ejemplo de la invención
16	Ninguno	5	10	0,3		0,5		Ejemplo de la invención
17	Ninguno	5	10	0,3			5	Ejemplo de la invención
18	Ninguno	5	10	0,3	0,5	0,5		Ejemplo de la invención
19	Ninguno	5	10	0,3	0,5		5	Ejemplo de la invención
20	Ninguno	5	10	0,3		0,5	5	Ejemplo de la invención
21	Ninguno	5	10	0,3	0,5		5	Ejemplo de la invención
22	Ninguno	5	15	1,5	0,5			Ejemplo de la invención
23	Ninguno	5	15	1,5		0,5		Ejemplo de la invención
24	Ninguno	5	15	1,5			5	Ejemplo de la invención
25	Ninguno	5	15	1,5	0,5	0,5		Ejemplo de la invención
26	Ninguno	5	15	1,5	0,5		5	Ejemplo de la invención
27	Ninguno	5	15	1,5		0,5	5	Ejemplo de la invención
28	Ninguno	5	15	1,5	0,5	0,5	5	Ejemplo de la invención
29	Ninguno	10	4	0,06	0,5			Ejemplo de la invención
30	Ninguno	10	4	0,06		0,5		Ejemplo de la invención
31	Ninguno	10	4	0,06			5	Ejemplo de la invención
32	Ninguno	10	4	0,06	0,5	0,5		Ejemplo de la invención
33	Ninguno	10	4	0,06	0,5		5	Ejemplo de la invención
34	Ninguno	10	4	0,06		0,5	5	Ejemplo de la invención
35	Ninguno	10	4	0,06	0,5	0,5	5	Ejemplo de la invención
36	Ninguno	10	10	0,3	0,5			Ejemplo de la invención
37	Ninguno	10	10	0,3		0,5		Ejemplo de la invención
38	Ninguno	10	10	0,3			5	Ejemplo de la invención
39	Ninguno	10	10	0,3	0,5	0,5		Ejemplo de la invención
40	Ninguno	10	10	0,3	0,5		5	Ejemplo de la invención
41	Ninguno	10	10	0		0,5	5	Ejemplo de la invención
42	Ninguno	10	10	0,6	0,5		5	Ejemplo de la invención
43	Ninguno	0	0,2	0,6	0,5	0,5	5	Ejemplo Comparativo
44	Ninguno	1	20	0,03	0,5	0,5	5	Ejemplo Comparativo
45	Ninguno	5	20	0,45	0,5	0,5	5	Ejemplo Comparativo
46	Ninguno	12	1	0	0,5	0,5	5	Ejemplo Comparativo
47	Ninguno	12	15	3	0,5	0,5	5	Ejemplo Comparativo
48	Ninguno	5	15	0	0,5	0,5	5	Ejemplo comparativo
49	Ninguno	5	15	3	0,5	0,5	5	Ejemplo comparativo

ES 2 283 142 T3

TABLA 10

Nº	Revestimiento previo de Ni (g/m ²)	Composición de capa de galvanización por inversión en caliente (%p)						Comentario
		Mg	Al	Si	In	Bi	Sn	
50	Ninguno	3	5	0,15	0,015			Ejemplo de la invención
51	Ninguno	3	5	0,15	0,05			Ejemplo de la invención
52	Ninguno	3	5	0,15	0,2			Ejemplo de la invención
53	Ninguno	3	5	0,15	0,8			Ejemplo de la invención
54	Ninguno	3	5	0,15	1			Ejemplo de la invención
55	Ninguno	3	5	0,15		0,015		Ejemplo de la invención
56	Ninguno	3	5	0,15		0,05		Ejemplo de la invención
57	Ninguno	3	5	0,15		0,2		Ejemplo de la invención
58	Ninguno	3	5	0,15		0,8		Ejemplo de la invención
59	Ninguno	3	5	0,15		1		Ejemplo de la invención
60	Ninguno	3	5	0,15			1	Ejemplo de la invención
61	Ninguno	3	5	0,15			3	Ejemplo de la invención
62	Ninguno	3	5	0,15			5	Ejemplo de la invención
63	Ninguno	3	5	0,15			10	Ejemplo de la invención
64	Ninguno	3	5	0,15	0,02	0,015		Ejemplo de la invención
65	Ninguno	3	5	0,15	0,02	0,05		Ejemplo de la invención
66	Ninguno	3	5	0,15	0,02	0,2		Ejemplo de la invención
67	Ninguno	3	5	0,15	0,02	0,8		Ejemplo de la invención
68	Ninguno	3	5	0,15	0,02	1		Ejemplo de la invención
69	Ninguno	3	5	0,15	0,02	0,02	1	Ejemplo de la invención
70	Ninguno	3	5	0,15	0,02	0,02	3	Ejemplo de la invención
71	Ninguno	3	5	0,15	0,02	0,02	5	Ejemplo de la invención
72	Ninguno	3	5	0,15	0,02	0,02	10	Ejemplo de la invención
73	Ninguno	3	5	0,15	0,05	0,02		Ejemplo de la invención
74	Ninguno	3	5	0,15	0,2	0,02		Ejemplo de la invención
75	Ninguno	3	5	0,15	0,8	0,02		Ejemplo de la invención
76	Ninguno	3	5	0,15	1	0,02		Ejemplo de la invención
77	Ninguno	3	5	0,15	0,02		1	Ejemplo de la invención
78	Ninguno	3	5	0,15	0,02		3	Ejemplo de la invención
79	Ninguno	3	5	0,15	0,02		5	Ejemplo de la invención
80	Ninguno	3	5	0,15	0,02		10	Ejemplo de la invención
81	Ninguno	3	5	0,15		0,02	1	Ejemplo de la invención
82	Ninguno	3	5	0,15		0,02	3	Ejemplo de la invención
83	Ninguno	3	5	0,15		0,02	5	Ejemplo de la invención
84	Ninguno	3	5	0,15		0,02	10	Ejemplo de la invención
85	Ninguno	3	5	0,15	0,05		1	Ejemplo de la invención
86	Ninguno	3	5	0,15	0,2		1	Ejemplo de la invención
87	Ninguno	3	5	0,15	0,8		1	Ejemplo de la invención
88	Ninguno	3	5	0,15	1		1	Ejemplo de la invención
89	Ninguno	3	5	0,15		0,05	1	Ejemplo de la invención
90	Ninguno	3	5	0,15		0,2	1	Ejemplo de la invención
91	Ninguno	3	5	0,15		0,8	1	Ejemplo de la invención
92	Ninguno	3	5	0,15		1	1	Ejemplo de la invención
93	Ninguno	3	5	0,15	0,02	0,05	1	Ejemplo de la invención
94	Ninguno	3	5	0,15	0,02	0,2	1	Ejemplo de la invención
95	Ninguno	3	5	0,15	0,02	0,8	1	Ejemplo de la invención

ES 2 283 142 T3

TABLA 11

N°	Revestimiento previo de Ni (g/m ²)	Composición de capa de galvanización por inversión en caliente (%p)						Comentario
		Mg	Al	Si	In	Bi	Sn	
96	Ninguno	3	5	0,15	0,02	1	1	Ejemplo de la invención
97	Ninguno	3	5	0,15	0,05	0,02	1	Ejemplo de la invención
98	Ninguno	3	5	0,15	0,2	0,02	1	Ejemplo de la invención
99	Ninguno	3	5	0,15	0,8	0,02	1	Ejemplo de la invención
100	Ninguno	3	5	0,15	1	0,02	1	Ejemplo de la invención
101	Ninguno	3	5	0,15	0,5	0,05		Ejemplo de la invención
102	Ninguno	3	5	0,15	0,5	0,2		Ejemplo de la invención
103	Ninguno	3	5	0,15	0,5	0,8		Ejemplo de la invención
104	Ninguno	3	5	0,15	0,5	1		Ejemplo de la invención
105	Ninguno	3	5	0,15	0,5	0,5	1	Ejemplo de la invención
106	Ninguno	3	5	0,15	0,5	0,5	3	Ejemplo de la invención
107	Ninguno	3	5	0,15	0,5	0,5	5	Ejemplo de la invención
108	Ninguno	3	5	0,15	0,5	0,5	10	Ejemplo de la invención
109	Ninguno	3	5	0,15	0,05	0,5		Ejemplo de la invención
110	Ninguno	3	5	0,15	0,2	0,5		Ejemplo de la invención
111	Ninguno	3	5	0,15	0,8	0,5		Ejemplo de la invención
112	Ninguno	3	5	0,15	1	0,5		Ejemplo de la invención
113	Ninguno	3	5	0,15	0,5		1	Ejemplo de la invención
114	Ninguno	3	5	0,15	0,5		3	Ejemplo de la invención
115	Ninguno	3	5	0,15	0,5		5	Ejemplo de la invención
116	Ninguno	3	5	0,15	0,5		10	Ejemplo de la invención
117	Ninguno	3	5	0,15		0,5	1	Ejemplo de la invención
118	Ninguno	3	5	0,15		0,5	3	Ejemplo de la invención
119	Ninguno	3	5	0,15		0,5	5	Ejemplo de la invención
120	Ninguno	3	5	0,15		0,5	10	Ejemplo de la invención
121	Ninguno	3	5	0,15	0,05		5	Ejemplo de la invención
122	Ninguno	3	5	0,15	0,2		5	Ejemplo de la invención
123	Ninguno	3	5	0,15	0,8		5	Ejemplo de la invención
124	Ninguno	3	5	0,15	1		5	Ejemplo de la invención
125	Ninguno	3	5	0,15		0,05	5	Ejemplo de la invención
126	Ninguno	3	5	0,15		0,2	5	Ejemplo de la invención
127	Ninguno	3	5	0,15		0,8	5	Ejemplo de la invención
128	Ninguno	3	5	0,15		1	5	Ejemplo de la invención
129	Ninguno	3	5	0,15	0,5	0,05	5	Ejemplo de la invención
130	Ninguno	3	5	0,15	0,5	0,2	5	Ejemplo de la invención
131	Ninguno	3	5	0,15	0,5	0,8	5	Ejemplo de la invención
132	Ninguno	3	5	0,15	0,5	1	5	Ejemplo de la invención
133	Ninguno	3	5	0,15	0,05	0,5	5	Ejemplo de la invención
134	Ninguno	3	5	0,15	0,2	0,5	5	Ejemplo de la invención
135	Ninguno	3	5	0,15	0,8	0,5	5	Ejemplo de la invención
136	Ninguno	3	5	0,15	1	0,5	5	Ejemplo de la invención
137	0,5	3	5	0,15	0,02	0,02	1	Ejemplo de la invención
138	0,5	3	5	0,15	0,5	0,5	5	Ejemplo de la invención

ES 2 283 142 T3

TABLA 12

Nº	Resistencia a la corrosión sin pintura		Resistencia a la corrosión después de pintar		Comentario
	Valoración del perfil	Valoración de la cara final	Valoración del perfil	Valoración de la cara final	
1	3	3	3	3	No forma parte de la invención
2	3	3	3	3	No forma parte de la invención
3	3	3	3	3	No forma parte de la invención
4	3	4	3	3	No forma parte de la invención
5	3	4	3	3	No forma parte de la invención
6	3	4	3	3	No forma parte de la invención
7	3	4	3	4	No forma parte de la invención
8	3	4	4	3	Ejemplo de la invención
9	3	4	4	3	Ejemplo de la invención
10	3	4	4	3	Ejemplo de la invención
11	3	4	4	3	Ejemplo de la invención
12	3	4	4	3	Ejemplo de la invención
13	3	4	4	3	Ejemplo de la invención
14	4	5	5	4	Ejemplo de la invención
15	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
16	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
17	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
18	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
19	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
20	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
21	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
22	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
23	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
24	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
25	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
26	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
27	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
28	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
29	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
30	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
31	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
32	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
33	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
34	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
35	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
36	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
37	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
38	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
39	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
40	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
41	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
42	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
43	1	1	1	1	Ejemplo de la invención
44	2	3	2	2	Ejemplo Comparativo
45	2	3	2	2	Ejemplo Comparativo
46	2	2	2	3	Ejemplo Comparativo
47	2	3	2	2	Ejemplo Comparativo
48	2	3	2	2	Ejemplo Comparativo
49	2	3	2	2	Ejemplo Comparativo

ES 2 283 142 T3

TABLA 13

N°	Resistencia a la corrosión sin pintura		Resistencia a la corrosión después de pintar		Comentario
	Valoración del perfil	Valoración de la cara final	Valoración del perfil	Valoración de la cara final	
50	4	3	4	3	Ejemplo de la invención
51	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
52	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
53	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
54	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
55	4	3	4	3	Ejemplo de la invención
56	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
57	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
58	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
59	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
60	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
61	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
62	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
63	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
64	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
65	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
66	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
67	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
68	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
69	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
70	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
71	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
72	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
73	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
74	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
75	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
76	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
77	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
78	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
79	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
80	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
81	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
82	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
83	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
84	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
85	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
86	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
87	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
88	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
89	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
90	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
91	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
92	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
93	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
94	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
95	4	5	4	5	Ejemplo de la invención

ES 2 283 142 T3

TABLA 14

N°	Resistencia a la corrosión sin pintura		Resistencia a la corrosión después de pintar		Comentario
	Valoración del perfil	Valoración de la cara final	Valoración del perfil	Valoración de la cara final	
96	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
97	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
98	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
99	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
100	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
101	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
102	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
103	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
104	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
105	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
106	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
107	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
108	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
109	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
110	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
111	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
112	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
113	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
114	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
115	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
116	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
117	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
118	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
119	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
120	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
121	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
122	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
123	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
124	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
125	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
126	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
127	4	4	4	4	Ejemplo de la invención
128	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
129	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
130	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
131	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
132	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
133	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
134	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
135	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
136	4	5	4	5	Ejemplo de la invención
137	5	5	5	5	Ejemplo de la invención
138	5	5	5	5	Ejemplo de la invención

Ejemplo 8

Se prepararon láminas con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometieron a galvanización por inmersión en caliente mediante inmersión durante 3 segundos en baños de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si a 450-650°C que diferían en las cantidades de elementos añadidos en los baños, y seguidamente se sometieron a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂.

ES 2 283 142 T3

Las composiciones de las capas de revestimiento de las láminas de acero revestidas con Zn obtenidas se muestran en las Tablas 9-11. A algunas de las muestras se les proporcionaron capas de revestimiento previo de Ni como capas subyacentes.

5 Las lámina de acero revestida con aleación de Zn-Mg-Al-Si fueron seguidamente sumergidas en una solución de tratamiento de cromato de tipo revestimiento para realizar el tratamiento de cromato. El peso del revestimiento de la película de cromato se hizo de 50 mg/m² en forma de Cr.

10 Se aplicó una pintura de epoxi-poliéster sobre la película de cromato como imprimación con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente para ajustar el grosor a 5 µm. Como una capa superior, se aplicó pintura de poliéster con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente para ajustar el grosor a 20 µm.

15 Después de la producción de la manera que antecede, el perfil de cada lámina de acero pintada se cortó a 150 x 70 mm y se perfiló 180 grados y se evaluó después de 40 ciclos de CCT en cuanto al estado de aparición de oxidación roja, y sus caras finales en cuanto su estado de aparición de hinchamiento de acuerdo con los criterios mostrados a continuación. Una valoración de 3 o más se definió como que superaba la prueba.

20 Un ciclo de CCT consistía en SST 6 h → secado 4 h → remojado 4 h → congelación 4 h.

Estado de aparición de oxidación roja

(Valoración) (Relación de área oxidada roja)

25 5: menos de 5%

4: 5% a menos de 10%

3: 10% a menos de 20%

30 2: 20% a menos de 30%

1: 30% o más

35 Condiciones de aparición de hinchamiento

(Valoración) (Longitud de hinchamiento de cara final)

5: menos de 1 mm

40 4: 1 mm a menos de 3 mm

3: 3 mm a menos de 5 mm

45 2: 5 mm a menos de 10 mm

1: 10 mm o más

50 Los resultados de las evaluaciones se muestran en las Tablas 12-14. Los materiales de la presente invención exhibieron todos una excelente resistencia a la corrosión.

Ejemplo 9

55 Se preparó una lámina mediante rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometió a galvanización por inmersión en caliente mediante inmersión durante 3 segundos en un baño de revestimiento compuesto de sistema de Zn a 600°C y seguidamente se ajustó a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. Se proporcionó una capa de revestimiento de Ni como una capa subyacente.

60 La composición de la capa de revestimiento de la lámina de acero revestida obtenida comprendía, en porcentaje en peso, 3% de Mg, 5% de Al, 0,1 de Si, 0,2 de In, 0,2 de Bi y 2% de Sn.

La lámina de acero revestida con material compuesto de sistema de Zn se sumergió seguidamente en una solución de tratamiento de cromato de tipo revestimiento para realizar un tratamiento de cromato. El peso del revestimiento de la película de cromato se hizo de 50 mg/m² en forma de Cr.

65 Se aplicó una pintura de epoxi-poliéster, pintura de poliéster, tintura de melamina-poliéster, pintura de uretano-poliéster o pintura acrílica con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente para ajustar el grosor como se muestra en la Tabla 15.

Tabla 15

N°	Tipo de pintura	Grosor (µm)	Tipo de revestimiento	Resistencia a la corrosión después de pintar		Comentario
				Valoración de perfilado	Valoración de cara Final	
1	Pintura de poliéster	20	Galvanización por inmersión en caliente	2	1	Ejemplo Comparativo
2	"	100	"	1	1	"
3	"	5	Revestimiento de aleación Zn-Mg-Al-Si	4	3	Ejemplo de la invención
4	"	10	"	5	4	"
5	"	20	"	5	5	"
6	"	50	"	5	5	"
7	"	100	"	4	5	"
8	Pintura de epoxi-poliéster	20	Galvanización por inmersión en caliente	2	1	Ejemplo Comparativo
9	"	100	"	1	1	"
10	"	5	Revestimiento de aleación Zn-Mg-Al-Si	4	3	Ejemplo de la invención
11	"	10	"	5	4	"
12	"	20	"	5	5	"
13	"	50	"	5	5	"
14	"	100	"	4	5	"
15	Pintura de melamina-poliéster	20	Galvanización por inmersión en caliente	2	1	Ejemplo Comparativo
16	"	100	"	1	1	"
17	"	5	Revestimiento de aleación Zn-Mg-Al-Si	4	3	Ejemplo de la invención
18	"	10	"	5	4	"
19	"	20	"	5	5	"
20	"	50	"	5	5	"
21	"	100	"	4	5	"
22	Pintura de uretano-poliéster	20	Galvanización por inmersión en caliente	2	1	Ejemplo Comparativo
23	"	100	"	1	1	"
24	"	5	Revestimiento de aleación Zn-Mg-Al-Si	4	3	Ejemplo de la invención
25	Pintura de uretano-poliéster	10	"	5	4	"
26	"	20	"	5	5	"
27	"	50	"	5	5	"
28	"	100	"	4	5	"
29	Pintura acrílica	20	Galvanización por inmersión en caliente	2	1	Ejemplo Comparativo
30	"	100	"	1	1	"
31	"	5	Revestimiento de aleación Zn-Mg-Al-Si	4	3	Ejemplo de la invención
32	"	10	"	5	4	"
33	"	20	"	5	5	"
34	"	50	"	5	5	"
35	"	100	"	4	5	"
36	Pintura de epoxi-poliéster+ pintura de poliéster	5+10	Revestimiento de aleación Zn-Mg-Al-Si	5	5	Ejemplo de la invención

ES 2 283 142 T3

Se usaron láminas de acero galvanizadas por inmersión en caliente análogamente revestidas como Ejemplos Comparativos.

Después de la producción de la manera que antecede, el perfil de cada lámina de acero revestida se cortó a 150 x 70 mm y se perfiló 180 grados y se evaluó después de 40 ciclos de CCT en cuanto al estado de aparición de oxidación roja, y sus caras finales en cuanto su estado de aparición de hinchamiento de acuerdo con los criterios mostrados a continuación. Una valoración de 3 o más se definió como que superaba la prueba.

Un ciclo de CCT consistía en SST 6 h → secado 4 h → remojo 4 h → congelación 4 h.

Estado de aparición de oxidación roja

(Valoración) (Relación de área oxidada roja)

5: Menos de 5%

4: 5% a menos de 10%

3: 10% a menos de 20%

2: 20% a menos de 30%

1: 30% o más

Condiciones de aparición de hinchamiento

(Valoración) (Longitud de hinchamiento de cara final)

5: Menos de 1 mm

4: 1 mm a menos de 3 mm

3: 3 mm a menos de 5 mm

2: 5 mm a menos de 10 mm

1: 10 mm o más

Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 15. Los materiales de la presente invención exhibieron todos una excelente resistencia a la corrosión.

Ejemplo 10

Se prepararon láminas con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometió a galvanización por inmersión en caliente mediante inmersión durante 3 segundos en un baño de revestimiento de aleación Zn-Mg-Al-Si a 400-500°C que diferían en las cantidades de elemento de impurezas de los baños y seguidamente se ajustaron a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. Las composiciones de la capa de revestimiento de las láminas de acero revestidas con Zn obtenidas se muestran en la Tabla 16.

Las láminas de acero revestidas con aleación de Zn-Mg-Al-Si se sumergieron seguidamente en una solución de tratamiento de cromato de tipo revestimiento para realizar un tratamiento de cromato. El peso del revestimiento de la película de cromato se hizo de 50 mg/m² en forma de Cr.

Se aplicó una pintura de epoxi-poliéster, sobre la película de cromato como imprimación con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente para ajustar el grosor a 5 µm. Como una capa superior, se aplicó pintura de poliéster con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente para ajustar el grosor a 20 µm.

Cada lámina de acero pintada producida de la manera que antecede se cortó a 150 x 70 mm y fue impulsada 7 mm usando un dispositivo de ensayo Erichsen según la norma JIS B-7729, y con posterioridad se examinó la adherencia del recubrimiento realizando un ensayo de encolado a continuación de la deformación. Los resultados de la evaluación (propiedad de decapado del recubrimiento) se muestran en la Tabla 16. Los materiales de la presente invención exhibieron todos una excelente resistencia a la corrosión.

Tabla 16

N°	Composición de capa de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si por inmersión en caliente (%p)															Decapado del revestimiento	Comentario
	Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn	Fe	Pb	Sb	Sr		
1	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	-	Escamas	Ejemplo de la invención
2	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,09	0,001>	-	Escamas	
3	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,02	0,001>	-	Escamas	
4	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	-	Escamas	
5	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	-	Escamas	
6	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	-	Escamas	
7	3	5	0,15	0,05	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	-	Escamas	
8	3	5	0,15	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	-	Escamas	
9	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	-	Escamas	
10	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,31	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	-	Escamas	
11	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,04	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	-	Escamas	
12	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,03	0,05	0,001>	-	Escamas	
13	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,03	0,05	0,001>	-	Escamas	
14	3	10	0,3	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,03	0,05	0,001>	0,1	Escamas	
15	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,16	0,001>	-	Ninguno	
16	3	5	0,15	0,05	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,16	0,001>	-	Ninguno	
17	3	5	0,15	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,16	0,001>	-	Ninguno	
18	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,16	0,001>	-	Ninguno	
19	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,31	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,16	0,001>	-	Ninguno	
20	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,04	0,001>	0,001>	0,05	0,16	0,001>	-	Ninguno	
21	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,05	0,16	0,001>	-	Ninguno	
22	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,16	0,001>	-	Ninguno	
23	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,16	0,001>	-	Ninguno	
24	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,05	0,001>	-	Ninguno	
25	12	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,05	0,001>	-	Ninguno	
26	3	5	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,05	0,001>	-	Ninguno	
27	3	5	0,005	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,05	0,001>	-	Ninguno	
28	0	0,2	0	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,05	0,001>	-	Ninguno	

Ejemplo 11

Se preparó una lámina con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometió a galvanización por inmersión en caliente mediante inmersión durante 3 segundos en un baño de revestimiento aleación Zn a 450°C y seguidamente se ajustaron a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. Las composiciones de la capa de revestimiento de las láminas de acero revestida con Zn obtenidas se muestran en la Tabla 19 y Tabla 20.

Las láminas de acero revestidas con aleación de Zn-Mg-Al-Si se sumergieron seguidamente en una solución de tratamiento de cromato de tipo revestimiento para realizar el tratamiento de cromato. El peso del revestimiento de la película de cromato se hizo de 50 mg/m² en forma de Cr.

Se aplicaron individualmente pintura de epoxi-poliéster, pintura de poliéster, tintura de melamina-poliéster, pintura de uretano-poliéster y pintura acrílica con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometieron a cocción en un horno de secado de aire caliente para ajustar el grosor como se muestra en la Tabla 17 y Tabla 18.

Cada lámina de acero pintada producida de la manera que antecede se cortó a 150 x 70 mm y se raspó desde la parte superior del revestimiento hasta llegar al metal de base, sometió a un ensayo de pulverización de salmuera de acuerdo con la norma JIS Z-2371 durante 20 días, y se sometió a un ensayo de encolado, y posteriormente se examinó la anchura del desprendimiento del revestimiento en el raspado. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 17 y Tabla 18. Todos los materiales de la presente invención exhibieron una anchura del desprendimiento de la capa pequeña de no más de 4 mm.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 17

N°	Tipo de pintura	Grosor (µm)	Composición de capa de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si por inmersión en caliente (g)														Anchura del desprendimiento (mm)	Comentario	
			Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn	Fe	Pb	Sb			
1	Pintura de epoxi- poliéster + pintura de poliéster	5 + 20	3	5	0,15	0,05	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4	Ejemplo de la invención	
2		"	3	5	0,15	0,001>	0,3	0,03	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
3		"	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
4		"	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,31	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
5		"	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
6		"	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,04	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
7		"	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
8		"	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
9		5 + 95	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	3		
10		5 + 5	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
11		5 + 10	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
12		5 + 50	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
13	Pintura de epoxi- poliéster + pintura de melamina	5 + 15	0	0,2	0	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	10	Ejemplo de la invención	
14		5 + 95	0	0,2	0	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	10		
15		5 + 20	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
16		5 + 95	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	3		
17		5 + 5	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
18		5 + 10	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
19		5 + 50	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
20		5 + 15	0	0,2	0	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	10		Ejemplo de la invención
21		5 + 20	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
22		5 + 95	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	3		
23		5 + 5	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
24		5 + 10	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4		
25	5 + 50	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4			
26	5 + 15	0	0,2	0	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	10	Ejemplo de la invención		
27	5 + 20	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4			
28	5 + 95	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	3			
29	5 + 5	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4			
30	5 + 10	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4			
31	5 + 15	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	8			
32	"	0	0,2	0	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	10		Ejemplo de la invención	
33	5	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4			
34	10	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	3			
35	20	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	4			

Tabla 18

N°	Tipo de Pintura	Grosor (µm)	Composición de capa de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si por inmersión en caliente (%p)														Anchura del desprendimiento (mm)	Comentario
			Mg	Al	Si	Ca	Be	Ti	Cu	Ni	Co	Cr	Mn	Fe	Pb	Sb		
36	Pintura de poliéster	50	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
37		100	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo Comparativo
38	Pintura de epoxi-poliéster	20	0	0,2	0	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
39		5	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo Comparativo	
40		10	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
41		20	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
42		50	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
43		100	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo Comparativo	
44	Pintura de melamina-poliéster	20	0	0,2	0	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
45		5	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo Comparativo	
46		10	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
47		20	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
48		50	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
49		100	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo Comparativo	
50	Pintura de uretano-poliéster	20	0	0,2	0	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
51		5	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo Comparativo	
52		10	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
53		20	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
54		50	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo Comparativo	
55		100	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
56	Pintura acrílica	20	0	0,2	0	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,05	0,001>	Ejemplo Comparativo	
57		5	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
58		10	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
59		20	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
60		50	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo de la invención	
61		100	3	5	0,15	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,02	0,001>	0,001>	0,001>	0,03	0,05	0,001>	Ejemplo Comparativo	
62		20	0	0,2	0	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,001>	0,05	0,05	0,001>	Ejemplo Comparativo	

Ejemplo 12

Se preparó una lámina con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y sin revestimiento previo de Ni, se sometió a galvanización por inmersión en caliente durante 3 segundos en un baño de revestimiento 450-550°C compuesto por Zn-5% Mg-10% Al-0,3% Si y seguidamente se ajustó a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. La composición de la capa de revestimiento de la lámina de acero revestida con Zn obtenidas se muestra en la Tabla 19.

La lámina de acero revestida se sometió a un tratamiento de desengrasado usando FC-364S, producto de la empresa Nihon Parkerizing Co., Ltda., como agente desengrasante mediante las etapas de inmersión durante 10 segundos a 60°C en una solución acuosa al 2% en peso, lavado con agua y secado. Seguidamente, se aplicó un material de tratamiento de metal de base que contenía 2,5 partes en peso de ácido tánico y 30 partes en peso de sílice por 100 partes de resina de olefina acrílica y se secó en un horno de secado de aire caliente para obtener un peso del revestimiento de 200 mg/m². La temperatura de la lámina alcanzada durante el secado se ajustó a 150°C. Se usó como sílice "Tannin AL", producto de la empresa Fuji Chemical Industry Co., Ltd., como ácido tánico. Se usó "Snowtex N" (producto de la empresa Nissan Chemical Industries, Ltd.) como sílice.

Seguidamente, como un revestimiento inferior, la pintura de sebador P641 (sistema de resina de poliéster), producto de la empresa Nipón Saint Co., cuyo pigmento anti-oxidante había sido modificado a un pigmento anti-oxidante indicado en la Tabla 19 (fosito de zinc, silicato de calcio, sistema mixto de ácido vanádico/ácido fosfórico, sistema de ácido molíbdico), fue aplicada con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente bajo un estado de una temperatura final de la lámina de 220°C para ajustar el grosor a 5 µm. Como un revestimiento superior sobre el revestimiento inferior, se aplicó FL100HQ (sistema de resina de poliéster), producto de la empresa Nipón Saint Co., Ltd., con un dispositivo de aplicación de revestimientos de barras, y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente bajo un estado de una temperatura final de la lámina de 250°C para ajustar el grosor a 15 µm.

Cada lámina de acero pintada producida de la manera que antecede se sometió a un labrado del perfil 3T (labrado del perfil a 180°C de tres láminas madres en un estado de sujeción) y se sometió a un ensayo de la adherencia del revestimiento y un ensayo de resistencia a la corrosión en la parte labrada.

En el ensayo de adherencia del revestimiento, se unió cinta adhesiva a la parte labrada y se evaluó la adherencia del revestimiento a la cinta adhesiva cuando se desprendió vigorosamente. La valoración se basó en la relación de la longitud del revestimiento adherido a la longitud ensayada, en que 0% a menos de 2% era valorado como 5,2% a menos de 5% como 4, una cantidad de adherencia de 5% a menos de 30% como 3, 30% a menos de 80% como 2 y más de 80% como 1. Una valoración de 4 o más se definió como que superaba la prueba.

En el ensayo de resistencia a la corrosión, se realizaron 120 ciclos de un ensayo de corrosión cíclica que consistía en pulverizar salmuera (5% NaCl, 35°C, 2 h) → secado (60°C, 30% RH, 4 h) → remojado (50°C, 95% RH, 2 h) la relación de área de aparición de oxidación roja de la parte labrada se observó visualmente después del ensayo de corrosión cíclica. Una oxidación roja de menos de 5% se valoró como 5, oxidación roja de 5% a menos de 10% como 4, oxidación roja de 10% a menos de 20% como 3, 20% menos de 30% como 2 y más de 30% como 1. Una valoración de 3 o más se definió como que superaba la prueba.

En la evaluación global, una lámina de acero pintada que consiguiera una valoración que superaba la prueba para la adherencia del revestimiento o la resistencia a la corrosión de la parte labrada superaba la prueba (marcado como O en la Tabla).

Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 19. Todos los materiales de la presente invención exhibieron una excelente adherencia del revestimiento y resistencia a la corrosión.

Tabla 19

Revestimiento previo de Ni (g/m ²)	Composición de capa de galvanización por inmersión en caliente (%p)			Pigmento anti-oxidante de revestimiento inferior	Adherencia del revestimiento de parte fabricada	Resistencia a la corrosión de parte fabricada	Evaluación Global	Comentario
	Mg	Al	Si					
Ninguno	5	10	0,3	Fosfito de zinc	4	4	0	Ejemplo de la invención
"	"	"	"	Silicato de calcio	4	4	0	"
"	"	"	"	Ácido vanádico/ácido fosfórico (pigmento de U/P)	4	4	0	"
"	"	"	"	Sistema de ácido molibdico	4	4	0	"

Ejemplo 13

Se preparó una lámina con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometió a galvanización por inmersión en caliente durante 3 segundos en un baño de revestimiento a 450°C compuesto por un sistema de Zn-3% Mg-11% Al-0,2% Si y seguidamente se ajustó a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. La composición de la capa de revestimiento de la lámina de acero revestida con Zn obtenida comprendía 3% de Mg, 5% de Al y 0,15% de Si.

La lámina de acero revestida se sometió a un tratamiento de desengrasado usando FC-364S, producto de la empresa Nihon Parkerizing Co., Ltda., como agente desengrasante mediante las etapas de inmersión durante 10 segundos a 60°C en una solución acuosa al 2% en peso, lavado con agua y secado. Seguidamente, se aplicó un material de tratamiento de metales de base de la composición mostrada en la Tabla 20 y se secó en un horno de secado de aire caliente. La temperatura de la lámina alcanzada durante el secado se ajustó a 150°C. Se usaron como ácido tánico "Tannin AL", producto de la empresa Fuji Chemical Industry Co., Ltd., "BREWTAN" (producto de la empresa OmniChen S.A.) y TANAL 1 (producto de la empresa OmniChen S.A.). Se usó como sílice "Snowtex N" (producto de la empresa Nissan Chemical Industries, Ltd.) denominado ST-N en la Tabla.

Seguidamente, como un revestimiento inferior, se aplicó una pintura de imprimación P641 (sistema de resina de poliéster; tipo de resina indicada como poliéster en la Tabla), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., P108 (sistema de resina epoxi; tipo de resina indicada como epoxi en la Tabla), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., o imprimación P304 (sistema de resina de uretano; tipo de resina indicada como uretano en la Tabla), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., cuyo pigmento anti-oxidante había sido modificado a un pigmento anti-oxidante indicado en la Tabla 20 (fosito de zinc, silicato de calcio, sistema mixto de ácido vanádico/ácido fosfórico, sistema de ácido molíbdico), con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente bajo un estado de una temperatura final de la lámina de 220°C para ajustar el grosor a 5 µm. Como un revestimiento superior sobre el revestimiento inferior, se aplicó FL100HQ (sistema de resina de poliéster), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., con un dispositivo de aplicación de revestimientos de barras, y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente bajo un estado de una temperatura final de la lámina de 250°C para ajustar el grosor a 15 µm.

Cada lámina de acero pintada producida de la manera que antecede se sometió a un labrado del perfil 3T (labrado del perfil a 180°C de tres láminas madres en un estado de sujeción) y se sometió a un ensayo de la adherencia del revestimiento y un ensayo de resistencia a la corrosión en la parte labrada.

En el ensayo de adherencia del revestimiento, se unió cinta adhesiva a la parte labrada y se evaluó la adherencia del revestimiento a la cinta adhesiva cuando se desprendió vigorosamente. La valoración se basó en la relación de la longitud del revestimiento adherido a la longitud ensayada, en que 0% a menos de 2% era valorado como 5,2% a menos de 5% como 4, una cantidad de adherencia de 5% a menos de 30% como 3, 30% a menos de 80% como 2 y más de 80% como 1. Una valoración de 4 o más se definió como que superaba la prueba.

En el ensayo de resistencia a la corrosión, se realizaron 120 ciclos de un ensayo de corrosión cíclica que consistía en pulverizar salmuera (5% NaCl, 35°C, 2 h) → secado (60°C, 30% RH, 4 h) → remojado (50°C, 95% RH, 2 h) la relación de área de aparición de oxidación roja de la parte labrada se observó visualmente después del ensayo de corrosión cíclica. Una oxidación roja de menos de 5% se valoró como 5, oxidación roja de 5% a menos de 10% como 4, oxidación roja de 10% a menos de 20% como 3, 20% menos de 30% como 2 y más de 30% como 1. Una valoración de 3 o más se definió como que superaba la prueba.

En la evaluación global, una lámina de acero pintada que consiguiera una valoración que superaba la prueba para la adherencia del revestimiento o la resistencia a la corrosión de la parte labrada superaba la prueba (marcada como o en la Tabla).

Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 20. La lámina de acero revestida producida bajo las condiciones de la presente invención tenían todas una adherencia del revestimiento y resistencia a la corrosión de las partes fabricadas de un nivel cercano al de una lámina de acero tratada con cromato convencional. Aunque la resistencia a la corrosión era algo más escasa en el caso de no proporcionar un revestimiento superior sobre la capa de película de tratamiento de metal de base, el nivel de la misma, no era un problema. Un contenido de tanino demasiado pequeño en la capa de película de tratamiento de metal de base era inadecuado por que la adherencia y la resistencia a la corrosión de la parte labrada eran inferiores. Un contenido demasiado elevado de ácido tánico en la capa de película de tratamiento de metal de base era también inadecuado por que la resistencia a la corrosión se degradaba por un agrietamiento grande del revestimiento en el momento del labrado.

Tabla 20

Capa de tratamiento de metal de base							Revestimiento en frío			Revestimiento superior		Adherencia del revestimiento de parte fabricada	Resistencia a la corrosión de parte fabricada	Evaluación global	Comentario
Resina acuosa	Contenido/ partes en peso	Ácido tánico	Contenido	Sílice	Contenido/ partes en peso	Peso de revestimiento/ Mg·m ⁻²	Tipo de resina	Pigmento anti-oxidante	Grosor/ μm	Tipo de resina	Grosor/ μm				
Olefina acrílica	100	Ácido tánico Al	2,5	ST-N	30	200	Poliéster	Silicato de calcio	5	Poliéster	15	5	4	O	Ejemplo de la invención

Ejemplo 14

Se preparó una lámina con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometió a galvanización por inmersión en caliente durante 3 segundos en un baño de revestimiento a 450°C compuesto por un sistema de Zn-3% Mg-11% Al-0,2% Si y seguidamente se ajustó a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. Se aplicó una capa de revestimiento previo de Ni como una capa subyacente. La composición de la capa de revestimiento de la lámina de acero revestida con Zn obtenida comprendía 3% de Mg, 5% de Al y 0,15% de Si.

La lámina de acero revestida se sometió a un tratamiento de desengrasado usando FC-364S, producto de la empresa Nihon Parkerizing Co., Ltda., como agente desengrasante mediante las etapas de inmersión durante 10 segundos a 60°C en una solución acuosa al 2% en peso, lavado con agua y secado. Seguidamente, se aplicó un material de tratamiento de metales de base de la composición mostrada en la Tabla 21 y se secó en un horno de secado de aire caliente. La temperatura de la lámina alcanzada durante el secado se ajustó a 150°C. Se usaron como ácido tánico "Tannin AL", producto de la empresa Fuji Chemical Industry Co., Ltd., "BREWTAN" (producto de la empresa OmniChen S.A.) y TANAL 1 (producto de la empresa OmniChen S.A.). Se usó como sílice "Snowtex N" (producto de la empresa Nissan Chemical Industries, Ltd.) de nominado St-N en la Tabla.

Seguidamente, como un revestimiento inferior, se aplicó una pintura de imprimación P641 (sistema de resina de poliéster; tipo de resina indicada como poliéster en la Tabla), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., P108 (sistema de resina epoxi; tipo de resina indicada como epoxi en la Tabla), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., o imprimación P304 (sistema de resina de uretano; tipo de resina indicada como uretano en la Tabla), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., cuyo pigmento anti-oxidante había sido modificado a un pigmento anti-oxidante indicado en la Tabla 20 (fosito de zinc, silicato de calcio, sistema mixto de ácido vanádico/ácido fosfórico, sistema de ácido molíbdico), con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente bajo un estado de una temperatura final de la lámina de 220°C para ajustar el grosor a 5 µm. Como un revestimiento superior sobre el revestimiento inferior, se aplicó FL100HQ (sistema de resina de poliéster), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., con un dispositivo de aplicación de revestimientos de barras, y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente bajo un estado de una temperatura final de la lámina de 250°C para ajustar el grosor a 15 µm.

Cada lámina de acero pintada producida de la manera que antecede se sometió a un labrado del perfil 3T (labrado del perfil 180°C de tres láminas madres en un estado de sujeción) y se sometió a un ensayo de la adherencia del revestimiento y un ensayo de resistencia a la corrosión de la parte tratada labrada.

En el ensayo de adherencia del revestimiento, se unió cinta adhesiva a la parte labrada y se evaluó la adherencia del revestimiento a la cinta adhesiva cuando fue vigorosamente desprendida. La valoración se basó en la relación de la longitud del revestimiento adherido a la longitud ensayada, en que 0% a menos de 2% se valorado como 5,2% a menos de 5% como 4, una cantidad de adherencia de 5% a menos de 30% como 3, 30% a menos de 80% como 2 y más de 80% como 1. Una valoración de 4 o más se definió como que superaba la prueba.

En el ensayo de resistencia a la corrosión, se realizaron 120 ciclos de un ensayo de corrosión cíclica que consistía en pulverizar salmuera (5% NaCl, 35°C, 2 h) → secado (60°C, 30% RH, 4 h) → remojado (50°C, 95% RH, 2 h) la relación de área de aparición de oxidación roja de la parte labrada se observó visualmente después del ensayo de corrosión cíclica. Una oxidación roja de menos de 5% se valoró como 5, oxidación roja de 5% a menos de 10% como 4, oxidación roja de 10% a menos de 20% como 3, 20% menos de 30% como 2 y más de 30% como 1. Una valoración de 3 o más se definió como que superaba la prueba.

En la evaluación global, una lámina de acero pintada que consiguiera una valoración de superación para la adherencia del revestimiento o la resistencia a la corrosión de la parte fabricada superaba la prueba (marcada como O en la Tabla).

Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 21 y se puede decir que son sustancialmente igual a los resultados de la Tabla 20.

Tabla 21

Capa de tratamiento de metal de base										Revestimiento Superior	Adherencia del revestimiento de parte fabricada	Resistencia a la corrosión de parte fabricada	Evaluación global	Comentario
Resina acuosa	Contenido/ partes en peso	Ácido tánico	Contenido	Sílice	Contenido/ partes en peso	Peso de revestimiento/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$	Tipo de resina	Pigmento anti-oxidante	Grosor μm					
Olefina acrílica	100	Ácido tánico Al	2,5	ST-N	30	200	Poliéster	Ácido vanádico/ ácido fosforico (Pigmento V/P)	5	Poliéster	15	5	0	Ejemplo de la invención

Ejemplo 15

Se prepararon láminas con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometieron a galvanización por inmersión en caliente mediante inmersión durante 3 segundos en baños de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si a 450-550°C que diferían en las cantidades Mg, Al y Si, y seguidamente se ajustaron a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. Las composiciones de las capas de revestimiento de las láminas de acero revestidas con Zn obtenidas se muestran en la Tabla 22 y Tabla 23. A algunas de las muestras se les proporcionaron capas de revestimiento previo de Ni como capas subyacentes.

Cada lámina de acero revestida se sometió a un tratamiento desengrasante usando FC-364S, producto de la empresa Nihon Parkerizing Co., Ltda., como agente desengrasante mediante las etapas de inmersión durante 10 segundos a 60°C en una solución acuosa al 2% en peso, lavado con agua y secado. Seguidamente, se aplicó un material de tratamiento de metales de base que contenía 10 partes en peso de agente de acoplamiento de silano, 30 partes en peso de sílice y 10 partes en peso de fluoruro mordiente por 100 partes en peso de resina de olefina acrílica y se secó en un horno de secado de aire caliente para obtener un peso del revestimiento de 200 mg/m². La temperatura de la lámina alcanzada durante el secado se ajustó a 150°C. Se usó γ -(2-aminoetil)-aminopropiltrimetoxi-silano como agente de acoplamiento de silano, "Snowtex N" (producto de la empresa Nissan Chemical Industries, Ltd.) como sílice y hexahidrato de hexafluorosilicato de zinc como fluoruro mordiente.

Seguidamente, como un revestimiento inferior, se aplicó pintura de imprimación P641 (sistema de resina de poliéster) producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., cuyo pigmento anti-oxidante había sido modificado a un pigmento anti-oxidante indicado en la Tabla 22 o Tabla 23 (fosfito de zinc, silicato de calcio, sistema mixto de ácido vanádico/ácido fosfórico, sistema de ácido molibdico) con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente bajo un estado de una temperatura final de la lámina de 220°C para ajustar el grosor a 5 μ m. Como un revestimiento superior sobre el revestimiento inferior, se aplicó FL100HQ (sistema de resina de poliéster), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., con un dispositivo de aplicación de revestimientos de barras, y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente bajo un estado de una temperatura final de la lámina de 220°C para ajustar el grosor a 15 μ m.

Cada lámina de acero pintada producida de la manera que antecede se sometió a un tratamiento labrado del perfil 3T (tratamiento labrado del perfil 180°C de tres láminas madres en un estado sujetado) y se sometió a 120 ciclos de un ensayo de corrosión cíclica que consistía en pulverización de salmuera (NaCl al 5%, 35°C, 2 h) → secado (60°C, 30% RH, 4 h) → remojado (50°C, 95% RH, 2 h) la relación de área de aparición de oxidación roja de la parte labrada se observó visualmente después del ensayo de corrosión cíclica. Una oxidación roja de menos de 5% fue valorada como 5, oxidación roja de 5% a menos de 10% como 4, oxidación roja de 10% a menos de 20% como 3, 20% menos de 30% como 2 y más de 30% como 1. Una valoración de 3 o más se definió que superaba a una prueba.

Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 22 y Tabla 23. Todos los materiales de la presente invención exhibieron todos una excelente resistencia a la corrosión.

A partir de la Tabla 22 y Tabla 23 se puede observar que la lámina de acero pintada formada con la capa de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si de la presente invención que contiene una cantidad prescrita de Si junto con Mg y Al tenía una excelente resistencia a la corrosión de 1 parte fabricada. Considerando los ejemplos comparativos, por otra parte, la resistencia a la corrosión era baja en el caso de la capa de revestimiento de aleación de Zn que tenía un contenido bajo de Mg y Al y no contenía Si (n° 16), y la resistencia a la corrosión era insuficiente en todos los casos, incluso si se añadía Mg, Al y Si, cuando el contenido de Mg era demasiado pequeño (n° 17), cuando el contenido de Mg era demasiado grande (n° 18), cuando el contenido de Al era demasiado pequeño (n° 19), cuando el contenido total de Mg y Al era demasiado grande (n° 20) y cuando el contenido Si era demasiado grande (n° 21).

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 283 142 T3

TABLA 22

N°	Pre-revestimiento Ni (g/m ²)	Composición de capa galvanizante de inmersión en caliente (%p)			Pigmento anti- oxidante de rev. inferior	Resistencia a la corrosión de parte fabricada	Evaluación global	Comentario
		Mg	Al	Si				
1	Ninguno	1	2	0,06	Fosfito de zinc	3	0	No forma parte de la invención
2	Ninguno	1	19	0,6	Fosfito de zinc	3	0	"
3	Ninguno	3	5	0,15	Fosfito de zinc	4	0	Ejemplo de la invención
4	Ninguno	4	8	0,25	Fosfito de zinc	4	0	"
5	Ninguno	5	10	0,3	Fosfito de zinc	4	0	"
6	Ninguno	5	15	0,45	Fosfito de zinc	4	0	"
7	Ninguno	5	15	1,5	Fosfito de zinc	4	0	"
8	Ninguno	6	2	0,06	Fosfito de zinc	4	0	No forma parte de la invención
9	Ninguno	6	4	0,12	Fosfito de zinc	4	0	Ejemplo de la invención
10	Ninguno	10	2	0,06	Fosfito de zinc	4	0	No forma parte de la invención
11	Ninguno	10	10	0,3	Fosfito de zinc	4	0	Ejemplo de la invención
12	0,5	3	5	0,15	Fosfito de zinc	5	0	"
13	0,5	4	8	0,25	Fosfito de zinc	5	0	"
14	0,5	5	10	0,3	Fosfito de zinc	5	0	"
15	0,5	6	4	0,12	Fosfito de zinc	5	0	"
16	Ninguno	0	0,2	0	Fosfito de zinc	1	X	Ejemplo Comparativo
17	Ninguno	0,5	10	0,3	Fosfito de zinc	2	X	"
18	Ninguno	5	1	0,03	Fosfito de zinc	2	X	"
19	Ninguno	12	8	0,24	Fosfito de zinc	2	X	"
20	Ninguno	5	15	3	Fosfito de zinc	2	X	"

ES 2 283 142 T3

TABLA 23

N°	Pre-revestimiento Ni (g/m ²)	Composición de capa galvanizante de inmersión en caliente (% p)			Pigmento anti-oxidante de rev. Inferior	Resistencia a la corrosión de parte fabricada	Evaluación global	Comentario
		Mg	Al	Si				
1	Ninguno	1	2	0,06	Sistema de ácido molíbdico	3	0	No forma parte de la invención
2	Ninguno	1	19	0,6	Sistema de ácido molíbdico	3	0	"
3	Ninguno	3	5	0,15	Sistema de ácido molíbdico	4	0	Ejemplo de la invención
4	Ninguno	4	8	0,25	Sistema de ácido molíbdico	4	0	"
5	Ninguno	5	10	0,3	Sistema de ácido molíbdico	4	0	"
6	Ninguno	5	15	0,45	Sistema de ácido molíbdico	4	0	"
7	Ninguno	5	15	1,5	Sistema de ácido molíbdico	4	0	"
8	Ninguno	6	2	0,06	Sistema de ácido molíbdico	4	0	No forma parte de la invención
9	Ninguno	6	4	0,12	Sistema de ácido molíbdico	4	0	Ejemplo de la invención
10	Ninguno	10	2	0,06	Sistema de ácido molíbdico	4	0	No forma parte de la invención
11	Ninguno	10	10	0,3	Sistema de ácido molíbdico	4	0	Ejemplo de la invención
12	0,5	3	5	0,15	Sistema de ácido molíbdico	5	0	"
13	0,5	4	8	0,25	Sistema de ácido molíbdico	5	0	"
14	0,5	5	10	0,3	Sistema de ácido molíbdico	5	0	"
15	0,5	6	4	0,12	Sistema de ácido molíbdico	5	0	"
16	Ninguno	0	0,2	0	Sistema de ácido molíbdico	1	x	Ejemplo Comparativo
17	Ninguno	0,5	10	0,3	Sistema de ácido molíbdico	2	x	"
18	Ninguno	5	1	0,03	Sistema de ácido molíbdico	2	x	"
19	Ninguno	12	8	0,24	Sistema de ácido molíbdico	2	x	"
20	Ninguno	5	15	3	Sistema de ácido molíbdico	2	x	"

Ejemplo 16

Se preparó una lámina con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometió a galvanización por inmersión en caliente durante 3 segundos en un baño de revestimiento 450°C compuesto por un sistema de Zn-3% Mg-11% Al-0,2% Si y seguidamente se ajustó a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. Se aplicó una capa de revestimiento previo de Ni como una capa subyacente. La composición de la capa de revestimiento de la lámina de acero revestida con Zn obtenida comprendía 3% de Mg, 5% de Al y 0,15% de Si.

La lámina de acero revestida se sometió a un tratamiento de desengrasado usando FC-364S, producto de la empresa Nihon Parkerizing Co., Ltda., como agente desengrasante mediante las etapas de inmersión durante 10 segundos a 60°C en una solución acuosa al 2% en peso, lavado con agua y secado. Seguidamente, se aplicó un material de tratamiento de metales de base de la composición mostrada en la Tabla 24 y se secó en un horno de secado de aire caliente. La temperatura de la lámina alcanzada durante el secado se ajustó a 150°C. Se usó γ -(2-aminoetil) aminopropil-trimetoxi-silano, γ -mercaptopropiltrimetoxi-silano o metiltricloro-silano como agente de acoplamiento de silano. Se usó "Snowtex N" (producto de la empresa Nissan Chemical Industries, Ltd.), denominado St-N en la Tabla, como sílice y hexahidrato de hexafluorosilicato de zinc como fluoruro mordiente.

Seguidamente, como un revestimiento inferior, se aplicó pintura de imprimación P641 (sistema de resina de poliéster); tipo de resina indicado como poliéster en la Tabla, producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., imprimación P108 (sistema de resina epoxi; tipo de resina indicado como epoxi en la Tabla), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., o imprimación P304 (sistema de resina uretano; tipo de resina indicado como uretano en la Tabla), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., cuyo pigmento anti-oxidante había sido modificado a al pigmento anti-oxidante indicado en la Tabla 24 (silicato de calcio, con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente bajo un estado de una temperatura final de la lámina de 220°C para ajustar el grosor a 5 μ m. Como un revestimiento superior sobre el revestimiento inferior, se aplicó FL100HQ (sistema de resina de poliéster), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., con un dispositivo de aplicación de revestimientos de barras, y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente bajo un estado de una temperatura final de la lámina de 220°C para ajustar el grosor a 15 μ m.

Cada lámina de acero pintada producida de la manera que antecede se sometió a un tratamiento labrado del perfil 3T (tratamiento labrado del perfil a 180°C de tres láminas madres en un estado sujetado) y se sometió a 120 ciclos de un ensayo de corrosión cíclica que consistía en pulverización de salmuera (NaCl al 5%, 35°C, 2 h) → secado (60°C, 30% RH, 4 h) → remojado (50°C, 95% RH, 2 h) la relación de área de aparición de oxidación roja de la parte labrada se observó visualmente después del ensayo de corrosión cíclica. Una oxidación roja de menos de 5% fue valorada como 5, oxidación roja de 5% a menos de 10% como 4, oxidación roja de 10% a menos de 20% como 3, 20% menos de 30% como 2 y más de 30% como 1. Una valoración de 3 o más se definió que superaba a una prueba.

Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 24. Las láminas de acero pintadas producidas bajo las condiciones de la presente invención tenían una resistencia a la corrosión de las partes fabricadas de un nivel cercano al de una lámina de acero tratada con cromato convencional. Aunque la resistencia a la corrosión era algo más escasa en el caso de que no se proporcionara un revestimiento inferior que contenga un pigmento anti-oxidante en la capa de la película de tratamiento de metal de base, el nivel de la misma no fue un problema. Un contenido demasiado pequeño de agente de acoplamiento de silano de la capa de la película de tratamiento de metal de base era inadecuado por que la resistencia a la corrosión de la parte labrada era inferior.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 24

Capa de tratamiento de metal de base													Resistencia a la corrosión de parte fabricada	Comentario	
Resina acuosa	Contenido/ partes en pcso	Agente de acoplamiento de silano	Contenido	Silice	Contenido/ partes en peso	Fluoruro mordiente	Contenido/ partes en peso	Peso del revestimiento/ mg·m ⁻²	Revestimiento inferior			Revestimiento superior			
									Tipo de resina	Pigmento anti- oxidante	Grosor/ μm	Tipo de resina	Grosor/ μm		
Olefina acrílica	100	A	10	ST-N	30	D	10	200	Poliéster	silicato de calcio	5	Poliéster	15	4	invencción

- A: γ-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxi-silano
B: γ-mercaptopropiltrimetoxi-silano
C: Metiltricloro-silano
D: Hexahidrato de hexafluorosilicato de zinc

Ejemplo 17

Se preparó una lámina con rodillos fríos de 0,8 mm de grosor y se sometió a galvanización por inmersión en caliente durante 3 segundos en un baño de revestimiento de aleación de Zn-Mg-Al-Si a 450°C y seguidamente se ajustó a un revestimiento que tenía un peso del revestimiento de 135 g/m² mediante barrido con N₂. Se aplicó una capa de revestimiento previo de Ni como una capa subyacente. La composición de la capa de revestimiento de la lámina de acero revestida con Zn obtenida comprendía 3% de Mg, 5% de Al y 0,15% de Si.

La lámina de acero revestida se sometió a un tratamiento de desengrasado usando FC-364S, producto de la empresa Nihon Parkerizing Co., Ltda., como agente desengrasante mediante las etapas de inmersión durante 10 segundos a 60°C en una solución acuosa al 2% en peso, lavado con agua y secado. Seguidamente, se aplicó un material de tratamiento de metal de base de la composición mostrada en la Tabla 25 y se secó en un horno de secado de aire caliente. La temperatura de la lámina alcanzada durante el secado se ajustó a 150°C. Se usó γ -(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxi-silano, γ -mercaptopropiltrimetoxi-silano o metiltricloro-silano como agente de acoplamiento de silano. Se usó "Snowtex N" (producto de la empresa Nissan Chemical Industries, Ltd.), denominado ST-N en la Tabla, como sílice y hexahidrato de hexafluorosilicato de zinc como fluoruro mordiente.

Seguidamente, como un revestimiento inferior, se aplicó pintura de imprimación P641 (sistema de resina de poliéster); tipo de resina indicado como poliéster en la tabla, producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., imprimación P108 (sistema de resina epoxi; tipo de resina indicado como epoxi en la Tabla), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., o imprimación P304 (sistema de resina uretano; tipo de resina indicado como uretano en la Tabla), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., cuyo pigmento anti-oxidante había sido modificado al pigmento anti-oxidante indicado en la Tabla 25 (sistema mixto de ácido vanádico/ácido fosfórico) con un dispositivo de revestimiento de barras y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente bajo un estado de una temperatura final de la lámina de 220°C para ajustar el grosor a 5 μ m. Como un revestimiento superior sobre el revestimiento inferior, se aplicó FL100HQ (sistema de resina de poliéster), producto de la empresa Nippon Paint Co., Ltd., con un dispositivo de revestimientos de barras, y se sometió a cocción en un horno de secado de aire caliente bajo un estado de una temperatura final de la lámina de 220°C para ajustar el grosor a 15 μ m.

Cada lámina de acero pintada producida de la manera que antecede se sometió a tratamiento labrado del perfil 3T (tratamiento labrado del perfil a 180°C de tres láminas madres en un estado sujetado) y se sometió a 120 ciclos de un ensayo de corrosión cíclica que consistía en pulverización de salmuera (NaCl al 5%, 35°C, 2 h) $\rightarrow$ secado (60°C, 30% RH, 4 h) $\rightarrow$ remojado (50°C, 95% RH, 2 h) la relación de área de aparición de oxidación roja de la parte labrada se observó visualmente después del ensayo de corrosión cíclica. Una oxidación roja de menos de 5% fue valorada como 5, oxidación roja de 5% a menos de 10% como 4, oxidación roja de 10% a menos de 20% como 3, 20% menos de 30% como 2 y más de 30% como 1. Una valoración de 3 o más se definió que superaba a una prueba.

Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 25. Los materiales de la presente invención se exhibieron una excelente resistencia a la corrosión. Los resultados fueron análogos a los del caso del Ejemplo 16 mostrado en la Tabla 24.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 25

Capa de tratamiento de metal de base										Revestimiento inferior		Revestimiento superior		Resistencia a la corrosión de parte fabricada	Comentario
Resina acuosa	Contenido/ partes en peso	Agente de acoplamiento de silano	Contenido	Sílice	Contenido/ partes en peso	Fluoruro mordiente	Contenido/ partes en peso	Peso del revestimiento/ mg·m ²	Tipo de resina	Pigmento anti-oxidante	Grosor/ µm	Tipo de resina	Grosor/ µm		
Olefina acrílica	100	A	10	ST-N	30	D	10	200	Poliéster	Ácido vanádico/ácido fosfórico (pigmento v/p)	5	Poliéster	15	5	Invencción

- A: γ-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxi-silano
B: γ-mercaptopropiltrimetoxi-silano
C: Metiltricloro-silano
D: Hexahidrato de hexafluorosilicato de zinc

Ejemplo 18

La Tabla 26 muestra la propiedad de deslizamiento y la adherencia del revestimiento durante el tratamiento labrado de las muestras revestidas producidas. La lámina de acero y la barrilla de alambre sometidas a tratamiento previo de reducción se galvanizaron por inmersión en caliente en intervalo de 460-550°C en baños de revestimiento de composiciones diferentes. El estado de enfriamiento (velocidad de enfriamiento) durante la solidificación después de la galvanización por inmersión en caliente se cambió en algunos casos para producir láminas de acero revestidas con aleación de Zn-Mg-Al-Si de diversas estructuras. El revestimiento que tenía un peso del revestimiento se ajustó a 135 g/m². Las muestras que habían sido previamente revestidas con Ni mediante electro-recubrimiento se usaron para algunas de las láminas de acero revestidas.

Para la evaluación, la relación de área de distribución de fase de compuesto intermetálico de Mg se determinó en 10 puntos inspeccionando fotografías de estado y distribución de elementos usando SEM-EPMA (x1000) y la relación media se convirtió en porcentaje de volumen en la capa de recubrimiento. Como ensayo de la propiedad de deslizamiento, se evaluó la propiedad de raspado mediante el ensayo de deslizamiento de Heidon. La adherencia de las partes labradas se evaluó mediante un ensayo de enrollamiento de varillas de alambre. Como el método de ensayo de la resistencia a la corrosión, una muestra sometida a labrado del perfil (perfilado OT) se evaluó en cuanto a la propiedad de oxidación roja mediante un ensayo de un ciclo de corrosión que combinaba 35°C, NaCl al 0,5%, una etapa de secado (50°C, 60%) y una etapa de remojo (49°C, 98%).

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 26

N	Tipo de matriz de revestimiento principal	Tipo de fase de compuesto intermetálico de Mg	Diámetro principal de compuesto intermetálico de Mg μm	Relación de volumen de compuesto intermetálico de Mg %	Resistencia al raspado de superficie de lámina de acero en ensayo de deslizamiento	Resistencia al agrietamiento y desprendimiento durante el enrollado de varillas de alambre	Resistencia a la corrosión de la parte labrada del perfil (CCT)	Comentario
1	Zn-Al 11%-Mg 3%	Compuesto de sistema de Mg-Zn	10	5	5	5	5	Ejemplo de la invención
2	Zn-Al 11%-Mg 3%	Compuesto de sistema de Mg-Sn	2	45	5	5	5	
3	Zn-Al 11%-Mg 3%	Compuesto de sistema de Mg-Si	10	10	5	5	5	
4	Zn-Al 17%-Mg 3%	Compuesto de sistema de Mg-Sn	20	15	4	5	5	
5	Zn-Al 17%-Mg 3%	Compuesto de sistema de Mg-Si	5	2	4	5	5	
6	Zn-Al 17%-Mg 3%	Compuesto de sistema de Mg-Fe	10	0,2	5	5	4	
7	Zn-Al 6%-Mg 5%	Compuesto de sistema de Mg-Ni	3	5	4	4	5	
8	Zn-Al 6%-Mg 5%	Compuesto de sistema de Mg-Si	30	10	5	4	5	
9	Zn-Al 6%-Mg 5%	Compuesto de sistema de Mg-Si	5	5	5	5	5	
10	Zn-Al 11%-Mg 3%-Ti	Compuesto de sistema de Mg-Ti	1	0,1	5	5	5	
11	Zn-Mg 0,5%-Al 0,2%	Compuesto de sistema de Mg-Zn	2	0,2	4	4	4	No forma parte de la invención
12	Zn-Al 7%-Mg 10%	Compuesto de sistema de Mg-Sn	0,8	0,08	2	2	3	Ejemplo Comparativo
13	Zn-Al 6%-Mg 5%	Compuesto de sistema de Mg-Sn	20	52	2	2	2	
14	Zn-Al 0,08%-Mg 0,2%	Compuesto de sistema de Mg-Fe	10	5	2	2	1	

ES 2 283 142 T3

Los criterios de evaluación fueron como sigue.

1. Mediación de relación de volumen de compuesto intermetálico de sistema de Mg en capa de recubrimiento

- 5 Relación de área medida en campo de EPMA x 1000 de sección transversal de capa de recubrimiento convertida a relación en volumen.

2. Evaluación de la resistencia al raspado

10

[1] Dispositivo de ensayo Heidon

Observación visual del grado de raspado de superficie de lámina de acero recubierta después de un deslizamiento de esfera de acero

15

(Valoración) (Grado de raspado)

Excelente 5: Raspado mínimo

20

4: Raspado ligero

3: Raspado medio

2: Raspado intenso

25

Inferior 1: Raspado extremo

* Una valoración de 3 o más superaba la prueba.

30

[2] Ensayo de desprendimiento

Seis rollos de varillas de alambre de 6 mm de diámetro se enrollaron en una varilla de alambre del mismo diámetro y se inspeccionaron en cuanto al agrietamiento y desprendimiento del recubrimiento.

35

(Valoración) (Grado de agrietamiento y desprendimiento del recubrimiento)

Excelente 5: Agrietamiento mínimo

40

4: Agrietamiento ligero

3: Agrietamiento medio

2: Desprendimiento ligero

45

Inferior 1: Desprendimiento intenso

* Una valoración de 3 o más superaba la prueba.

50

3. Resistencia a la corrosión de la parte labrada

(Valoración) (Tiempo para oxidación roja de la parte labrada (ciclos))

55

5: Más de 20 ciclos

4: 10-20 ciclos

3: 5-menos de 10 ciclos

60

2: 2-menos de 5 ciclos

1: menos de 2 ciclos

65

* Una valoración 3 o más superaba la prueba.

ES 2 283 142 T3

Las láminas de acero revestidas con Zn que tenían la estructura de la capa de revestimiento de la presente invención eran superiores a los materiales de los ejemplos comparativos en la resistencia al raspado durante el deslizamiento, adherencia del revestimiento a las partes enrolladas de varillas de alambres y resistencia a la corrosión de las partes labradas. Además de ello, entre los materiales de la presente invención, los aplicados adicionalmente con una capa de revestimiento de Ni como una capa subyacente de la capa de revestimiento de Zn-Mg-Al fueron todavía adicionalmente mejorados en la adherencia en el recubrimiento durante el labrado de las varillas de alambre en comparación con el caso de una única capa de revestimiento.

Como se indicó en lo que antecede, el material de acero revestido con Zn o lámina de acero revestida con Zn según la presente invención tiene una excelente resistencia a la corrosión por que su capa de revestimiento es una capa de revestimiento de aleación de Zn que comprende 1-10% en peso de Mg, 2-19% en peso de Al, 0,01-2% en peso o más de Si y el resto de Zn e impurezas inevitables o en la medida necesaria una capa de revestimiento de aleación que contiene adicionalmente uno o más de 0,01-1% en peso de In, 0,01-1% de Bi y 1-10% de Sn. Entre estos, los materiales de acero revestido con Zn que tienen una estructura metálica de [fase de Mg_2Si de cristal primario] intercalada en la matriz de la capa de revestimiento tiene una resistencia a la corrosión incluso mejor.

Además de ello, la lámina de acero pintada de la presente invención tiene una excelente resistencia a la corrosión por que su capa de revestimiento inferior es una capa de revestimiento de aleación de Zn que comprende 1-10% en peso de Mg, 2-19% en peso de Al, 0,01-2% en peso o más de Si y el resto de Zn e impurezas inevitables, su capa intermedia es una película de cromato y su capa superior es una capa de resina orgánica.

Adicionalmente, la lámina de acero pintada de la presente invención es favorable para el medio ambiente, ya que no contiene cromo que se cree que plantea una considerable carga sobre el medio ambiente, y tiene una excelente resistencia a la corrosión de la parte labrada, por que su capa de revestimiento inferior es una capa de revestimiento de aleación de Zn que comprende 1-10% en peso de Mg, 2-19% en peso de Al, 0,01-2% en peso o más de Si y el resto de Zn e impurezas inevitables, su capa intermedia es una capa de tratamiento de sistema de tanino o ácido tánico o una capa de tratamiento de un sistema de acoplamiento de silano y su capa superior es una capa de resina orgánica. El material de acero, lámina de acero revestida o lámina de acero pintada tiene un excelente rendimiento en uso, por lo tanto, puede ser proporcionada a un bajo coste.

REIVINDICACIONES

1. Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión, **caracterizado** por tener, sobre una superficie de un material de acero, una capa de revestimiento de aleación de Zn que contiene 4-19% en peso de Al, 2-10% en peso de Mg, 0,01-2% en peso de Si, opcionalmente uno o más seleccionados entre 0,01-1% en peso de In, 0,01-1% en peso de Bi y 1-10% en peso de Sn y adicionalmente de forma opcional uno o más seleccionados entre 0,01-0,5% de Ca, 0,01-0,2% de Be, 0,01-0,2% de Ti, 0,1-1,0% de Cu, 0,01-1,0% de Ni, 0,01-0,3% de Co, 0,01-0,2% de Cr, 0,01-0,5% de Mn, 0,01-3,0% Fe y 0,01-0,5% de Sr, con la condición que la cantidad total de elementos distintos de estos elementos es mantenida a no más de 0,5% en peso y que entre ellos el Pb está limitado a no más de 0,1% en peso y el Sb a no más de 0,1% en peso, y el resto de Zn e impurezas inevitables, en que el material de acero revestido con Zn tiene opcionalmente una capa de revestimiento de Ni formada como una capa subyacente para la capa de revestimiento de aleación de Zn.
2. Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el Mg y el Al en la capa de revestimiento de aleación de Zn satisfacen la siguiente formula: $Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$.
3. Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la capa de revestimiento tiene una estructura metálica de fase de Mg_2Si de cristal primario, una fase de $MgZn_2$ y una fase de Zn intercalada en una matriz de una estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/ $MgZn_2$.
4. Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la capa de revestimiento tiene una estructura metálica de una fase de Mg_2Si de cristal primario, una fase $MgZn_2$ y una fase de Al intercalada en una matriz de una estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/ $MgZn_2$.
5. Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la capa de revestimiento tiene una estructura metálica de una fase de Mg_2Si de cristal primario, una fase de $MgZn_2$ y una fase de Zn y una fase de Al intercalada en una matriz de una estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/ $MgZn_2$.
6. Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la capa de revestimiento tiene una estructura metálica de una fase de Mg_2Si de cristal primario, una fase Zn y una fase de Al intercalada en una matriz de una estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/ $MgZn_2$.
7. Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión y maquinabilidad según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque una fase de compuesto intermetálico de sistema de Mg de un diámetro principal de no menos de $1\ \mu m$ está dispersada en la capa de revestimiento de aleación de Zn a un contenido de 0,1-50% en volumen.
8. Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión y maquinabilidad según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la fase de compuesto intermetálico que contiene Mg es uno o más de un sistema de Mg-Si, sistema de Mg-Zn, sistema de Mg-Sn, sistema de Mg-Fe, sistema Mg-Ni, sistema de Mg-Al y sistema de Mg-Ti.
9. Un material de acero revestido con Zn con una excelente resistencia a la corrosión y maquinabilidad según la reivindicación 7 ó 8, **caracterizado** porque la capa de revestimiento de Ni tiene 0,2-2 g/m^2 .
10. Un método para producir un material de acero revestido con aleación de Zn que tiene sobre una superficie de un material de acero, un revestimiento de aleación de Zn que contiene 2-10% en peso de Mg, 4-19% en peso de Al, 0,01-2% en peso de Si y el resto de Zn e impurezas inevitable, **caracterizado** porque la temperatura del baño de recubrimiento se ajusta a no menos de 450°C y no más de 650°C y una velocidad de enfriamiento después del revestimiento es controlada a no menos de 0,5°C/segundo.
11. Una lámina de acero revestida con Zn con una excelente resistencia a la corrosión según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, **caracterizada** porque tiene, como una capa superior sobre la capa de revestimiento de aleación de Zn, una película de cromato de resina de 10-300 mg/m^2 en forma de cromo metálico formada aplicando y secando un baño de cromato de resina que utiliza un compuesto de cromo soluble en agua con una capacidad de reducción de cromo $\{Cr^{3+}/(Cr^{3+} + Cr^{6+})\} \times 100 (\% \text{ peso})$ de no más de 70% en peso, es ajustada a una presencia conjunta de ácido fosfórico y el compuesto de cromo soluble en agua, de forma que una relación de H_3PO_4/CrO_3 (en forma de ácido crómico) es de no menos de 1 y una relación de H_3PO_4/Cr^{6+} (en forma de ácido crómico) es de no más de 5, y es combinada con una resina orgánica para constituir una relación de resina orgánica/ CrO_3 (en forma de ácido crómico) de no menos de 1.
12. Una lámina de acero pintada con una excelente resistencia a la corrosión según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, **caracterizada** porque tiene una capa intermedia sobre la capa de revestimiento de aleación de Zn, una capa de película de cromato y, adicionalmente, como una capa superior, una capa de película orgánica, de 1-100 μm de grosor.

ES 2 283 142 T3

13. Una lámina de acero pintada con excelente resistencia a la corrosión según la reivindicación 12, **caracterizada** porque la película orgánica es una película de revestimiento de resina termoestable.

5 14. Una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión de las partes fabricadas y que plantea poca influencia sobre el medio ambiente según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, **caracterizada** porque tiene, sobre la capa de revestimiento de aleación de Zn, una capa intermedia que contiene 100 partes en peso de resina como contenido de sólidos y 0,2-50 partes en peso de tanino o ácido tánico, y tiene una capa de película orgánica como una capa superior.

10 15. Una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión de la parte fabricada y plantea poca influencia sobre el medio ambiente según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, **caracterizada** porque tiene sobre la capa de revestimiento de aleación de Zn, una capa intermedia que contiene 100 partes en peso de resina como contenido de sólidos y 0,1-3000 partes en peso de un agente de acoplamiento de -silano, y tiene una capa de película orgánica como una capa superior.

15 16. Una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión de la parte fabricada y plantea poca influencia sobre el medio ambiente, según la reivindicación 14 ó 15, **caracterizada** porque la capa de película orgánica tiene un grosor de 1-100 μm .

20 17. Una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión de la parte fabricada y plantea poca influencia sobre el medio ambiente según la reivindicación 14, **caracterizada** porque la capa intermedia contiene adicionalmente 10-500 partes en peso de sílice de granos finos como contenido de sólidos.

25 18. Una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión de la parte fabricada y plantea poca influencia sobre el medio ambiente según la reivindicación 15, **caracterizada** por que la capa intermedia contiene adicionalmente al menos uno de 1-2000 partes en peso de sílice de granos finos y 0,1-1000 partes en peso de un fluoruro mordiente como contenido de sólidos.

30 19. Una lámina de acero pintada que tiene una excelente resistencia a la corrosión de la parte fabricada y plantea poca influencia sobre el medio ambiente, según cualquiera de las reivindicaciones 14-18, en la que la capa de película orgánica está compuesta por un revestimiento inferior que contiene un pigmento anti-oxidante y un revestimiento superior coloreado.

35

40

45

50

55

60

65

Fig.1

