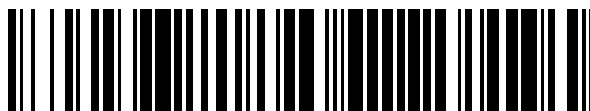


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 850 627**

51 Int. Cl.:

**C23C 2/12** (2006.01)

**C23C 2/26** (2006.01)

**C23C 28/00** (2006.01)

**C09D 5/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2017 PCT/JP2017/009035**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.11.2017 WO17187799**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2017 E 17789088 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2020 EP 3354772**

54 Título: **Acero tratado en superficie**

30 Prioridad:

**26.04.2016 JP 2016088071**

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

**31.08.2021**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL COATED SHEET CORPORATION  
(100.0%)**

**5-6, Nihombashi-homchou 1-chome, Chuou-ku  
Tokyo 103-0023, JP**

72 Inventor/es:

**SAKAMOTO, TOSHIAKI;  
TOZAKI, YOICHI;  
NOMURA, HIROMASA;  
HAMAMURA, TOMONARI y  
NASU, HIDEAKI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 850 627 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Acero tratado en superficie

**Campo técnico**

La presente invención es una tecnología sin cromato de una chapa de acero por inmersión en caliente.

**5 Técnica anterior**

Convencionalmente, los materiales de acero con depósito basados en Zn-Al por inmersión en caliente se han utilizado ampliamente en aplicaciones tales como materiales de construcción, materiales para automóviles y materiales para electrodomésticos. En particular, dado que una chapa de acero con depósito con un alto contenido de aleación de aluminio y zinc (de 25 a 75% en masa), que está representada por una chapa de acero con depósito de aleación de aluminio y zinc de 55%, tiene una resistencia a la corrosión superior en comparación con las chapas de acero galvanizado por inmersión en caliente comunes, su demanda sigue aumentando. En los últimos años, se ha requerido especialmente que un material de construcción tenga una resistencia a la corrosión y una trabajabilidad mejoradas. Como respuesta al requisito, la resistencia a la corrosión del material de acero con depósito basado en Zn-Al por inmersión en caliente y similares se ha mejorado mediante la adición de Mg y similares a una capa de depósito (véase, por ejemplo, la literatura de patentes 1).

Sin embargo, en una chapa de acero con depósito con alto contenido de aleación de aluminio y zinc que contiene Mg, se forman fácilmente arrugas en una superficie de la capa de depósito, lo que da como resultado un problema de aspecto superficial deteriorado. Además, se forma una protuberancia afilada en la superficie de la capa de depósito debido a las arrugas. Por lo tanto, cuando la capa de depósito se somete a un tratamiento de conversión química para formar una capa de tratamiento de conversión química o se reviste para formar una capa de revestimiento, es fácil que el espesor de la capa de tratamiento de conversión química o de la capa de revestimiento sea desigual. Por lo tanto, existe un problema en el que no se ejerce suficientemente la resistencia a la corrosión mejorada de la chapa de acero con depósito debido al revestimiento o similar.

Con el fin de resolver los problemas descritos anteriormente, la literatura de patentes 2 describe un material de acero por inmersión en caliente obtenido formando un material de acero, conteniendo la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc Al, Zn, Si y Mg como elementos constituyentes de la misma, en donde la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc contiene de 0,1 a 10% en masa de Mg, y de 0,2 a 15% en volumen de una fase Si-Mg, la razón de la masa de Mg en la fase Si-Mg con respecto a la masa total de Mg es de 3% o mayor, y la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc contiene además de 0,02 a 1,0% en masa de Cr como elemento constituyente de la misma.

Cuando se usa una chapa de acero con depósito durante un período de tiempo prolongado, se forma óxido debido a la oxidación de una superficie de la misma, lo que deteriora el aspecto. Por este motivo, la superficie de la chapa de acero con depósito suele someterse a un tratamiento anticorrosivo. Convencionalmente, el tratamiento anticorrosivo es generalmente un tratamiento con cromato que utiliza un cromato que es un excelente anticorrosivo. Sin embargo, el cromo hexavalente contenido en un líquido de tratamiento con cromato puede afectar negativamente al medio ambiente. Por tanto, se ha regulado su uso. Por consiguiente, se han propuesto diversos revestimientos que contienen un compuesto de vanadio, tal como un vanadato metálico.

Por ejemplo, las literaturas de patentes 3 y 4 describen el uso de un pigmento anticorrosivo que incluye una combinación de un compuesto que libera iones fosfato y un compuesto que libera iones vanadato. Sin embargo, una película de revestimiento formada usando el pigmento anticorrosivo que no contiene cromo hexavalente tiene un problema en tanto que la resistencia a la corrosión no es suficiente para su uso en aplicaciones exteriores de un dispositivo de exterior y similares.

Las literaturas de patentes 5 y 6 describen una composición de revestimiento anticorrosiva que contiene, como pigmento anticorrosivo, un pigmento anticorrosivo que incluye (1) un compuesto de vanadio, (2) un silicato metálico o similar, y (3) un fosfato metálico. Sin embargo, la composición de revestimiento anticorrosiva tiene una resistencia a la corrosión insuficiente para su uso en aplicaciones exteriores, de manera similar a los revestimientos anticorrosivos descritos en las literaturas de patentes 1 y 2, y se espera una mejora.

Para mejorar la resistencia a la corrosión de la composición de revestimiento anticorrosiva, es útil un aumento en el contenido del compuesto de vanadio como pigmento anticorrosivo. Sin embargo, el compuesto de vanadio, y especialmente una sal catiónica monovalente o divalente de ácido vanádico, tiene una alta solubilidad en agua. Por lo tanto, cuando está contenida una gran cantidad del compuesto, es probable que una película de revestimiento absorba humedad. Por consiguiente, se reduce la resistencia a la humedad de la película de revestimiento, dando como resultado un problema de aparición de ampollas en la película de revestimiento. Las ampollas de la película de revestimiento también reducen la resistencia a la corrosión.

Por ejemplo, la literatura de patentes 7 describe una composición de revestimiento que contiene una resina formadora de revestimiento (a), un agente de reticulación (b) y vanadato de calcio (c), en donde la conductividad eléctrica de una disolución acuosa al 1% en masa del vanadato de calcio (c) es de 200 a 2.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , y el contenido del vanadato de

calcio (c) es de 50 a 150% en masa con respecto al 100% en masa del contenido total de sólidos de la resina formadora de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b), y propone una composición de revestimiento anticorrosiva que logra tanto resistencia a la corrosión como resistencia a la humedad y no contiene cromo hexavalente.

5 Por ejemplo, la literatura de patentes 8 describe una composición de revestimiento que contiene una resina formadora de película de revestimiento (a), un agente de reticulación (b), al menos un tipo de compuesto de vanadio (c) seleccionado del grupo que consiste en pentóxido de vanadio y un vanadato de metal alcalinotérreo y un acelerador anticorrosivo (d), en donde el compuesto de vanadio (c) es un compuesto en el que la conductividad eléctrica de una disolución acuosa al 1% en masa del mismo a una temperatura de 25°C es de 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 2.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , el contenido total del compuesto de vanadio (c) es de 5 a 150% en masa con respecto al 100% en masa del contenido total de sólidos de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b), el acelerador anticorrosivo (d) es al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto soluble en agua (d-1) y un compuesto formador de quelatos (d-2), el contenido total del acelerador anticorrosivo (d) es de 1 a 150% en masa con respecto al 100% en masa del contenido total de sólidos de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b), el compuesto soluble en agua (d-1) es un compuesto en el que la conductividad eléctrica de una disolución acuosa al 1% en masa del mismo a una temperatura de 25°C es más de 2.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y 15.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  o menos, el compuesto soluble en agua (d-1) es al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalinotérreo, un compuesto de ácido vanádico y un compuesto de cerio, y el compuesto formador de quelatos (d-2) es un compuesto que tiene una pluralidad de sitios de coordinación, cada uno de los cuales está coordinado con un ion metálico. Además, la literatura de patentes 8 propone la composición de revestimiento anteriormente mencionada que tiene una excelente resistencia a la corrosión durante un período prolongado de tiempo y resistencia a la humedad y presenta buenos resultados en un ensayo de resistencia a la corrosión de corto tiempo.

25 Por ejemplo, la literatura de patentes 9 describe una composición de revestimiento que contiene (A) una resina formadora de película de revestimiento que contiene un grupo hidroxilo, (B) un agente de reticulación y (C) una mezcla de pigmentos anticorrosivos, en donde la mezcla de pigmentos anticorrosivos (C) incluye (1) al menos un tipo de compuesto de vanadio seleccionado del grupo que consiste en pentóxido de vanadio, vanadato de calcio, vanadato de magnesio y metavanadato de amonio, (2) un fosfato de metal que contiene al menos magnesio y es una sal de al menos un tipo de ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido fosforoso y ácido tripolifosfórico, y (3) una sílice de intercambio iónico de magnesio, la cantidad del compuesto de vanadio (1) es de 3 a 50% en masa, la cantidad del fosfato metálico (2) es de 1 a 50% en masa, y la cantidad de sílice de intercambio iónico de magnesio (3) es de 1 a 150% en masa, con respecto al contenido total de sólidos de la resina (A) y el agente de reticulación (B), y la cantidad de la mezcla de pigmentos anticorrosivos (C) es de 10 a 150% en masa.

35 La literatura de patentes 10 describe un material de acero por inmersión en caliente obtenido formando una capa de depósito de aleación de aluminio y zinc sobre una superficie de un material de acero, conteniendo la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc Al, Zn, Si y Mg como elementos constituyentes de la misma, en donde la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc contiene de 0,1 a 10% en masa de Mg y de 0,2 a 15% en volumen de una fase Si-Mg, la razón entre la masa de Mg en la fase Si-Mg y la masa total de Mg es de 3% o mayor, y la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc contiene además de 0,02 a 1,0% en masa de Cr como elemento constituyente de la misma.

40 La literatura de patentes 11 describe un material de acero por inmersión en caliente obtenido mediante la formación de una capa de depósito de aleación de aluminio y zinc y una capa de resina orgánica sobre una superficie de un material de acero, conteniendo la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc Al, Zn, Si y Mg como elementos constituyentes, en donde dicha capa de depósito de aleación contiene de 0,1 a 10% en masa de Mg y de 0,2 a 15% en volumen de una fase Si-Mg, y la resina orgánica está reticulada con un componente tal como un agente de acoplamiento de silano, un compuesto de Zr o Ti reticulable, un compuesto epoxi y una amino resina.

45 La bibliografía de patentes 12 describe una composición de revestimiento que contiene una resina formadora de película de revestimiento, un agente de reticulación, al menos un compuesto de V seleccionado de las sales de metales alcalinotérreos de ácido vanádico y vanadato de magnesio y trifosfato de magnesio.

50 En los últimos años, se reconoce un fenómeno en el que la corrosión de la película de revestimiento de una chapa de acero revestida es causada por "lluvia ácida". En la presente memoria, la "lluvia ácida" representa un fenómeno en el que las sustancias que provocan la lluvia ácida derivadas del dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) se disuelven en lluvia, nieve, niebla o similar, para hacer que el aire sea más ácido de lo normal, o un fenómeno en el que el ambiente se vuelve más ácido de lo normal. Entre la emisión de las sustancias que provocan la lluvia ácida y la caída en forma de lluvia ácida, las sustancias que provocan la lluvia ácida también pueden ser transportadas a través de la frontera a lo largo de cientos o miles de kilómetros. Por lo tanto, se prevé que el daño por corrosión de la chapa de acero revestida aumente en una amplia región. Cuando las sustancias que causan la lluvia ácida se absorben en una película de agua en un ambiente húmedo donde ocurre la condensación, el ambiente se vuelve ácido y la corrosión puede continuar.

60 En los últimos años, ha aumentado el uso de una chapa de acero pre-revestido obtenida mediante el revestimiento de una chapa de acero con depósito por adelantado, y se agrava un problema de corrosión del borde de corte en el que la corrosión se produce a partir de un borde formado durante el corte (es decir, resistencia a la corrosión del borde de corte).

**Lista de citas**

**Literatura de patentes**

Literatura de patentes 1: JPH11-279735

Literatura de patentes 2: JP5118782

5 Literatura de patentes 3: JPH05-50444

Literatura de patentes 4: JP3461741

Literatura de patentes 5: JP4323530

Literatura de patentes 6: JP2009-227748

Literatura de patentes 7: JP2011-184624

10 Literatura de patentes 8: JP2013-067699

Literatura de patentes 9: WO2012/086494

Literatura de patentes 10: JP5857156

Literatura de patentes 11: WO 2013/027827

Literatura de patentes 12: WO 2015/012290

15 **Compendio de la invención**

**Problema técnico**

20 En el desarrollo de la tecnología sin cromato convencional, se intenta que la resistencia a la corrosión de la tecnología sin cromato se acerque a la resistencia a la corrosión de un tratamiento con cromato. Sin embargo, no se obtiene la misma resistencia a la corrosión que la del tratamiento con cromato. En particular, la resistencia a la corrosión del borde de corte descrita anteriormente es notablemente más baja que la del tratamiento con cromato. Por esta razón, se requiere una mejora.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un material de acero tratado en superficie que tenga una resistencia a la corrosión del borde de corte que sea igual a o mayor que la del tratamiento con cromato sin usar cromo hexavalente.

25 **Solución al problema**

30 Para resolver los problemas descritos anteriormente, un material de acero tratado en superficie según la presente invención incluye una película de revestimiento formada sobre una superficie de un material de acero a través de una capa base que contiene al menos una capa de depósito de aleación de aluminio y zinc, conteniendo capa de depósito de aleación de aluminio y zinc Al, Zn, Si, Cr y Mg como elementos constituyentes de la misma, en donde la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc contiene de 0,1 a 10% en masa de Mg, de 0,02 a 1,0% en masa de Cr y de 0,2 a 15% en volumen de una fase Si-Mg, la razón entre una masa de Mg en la fase Si-Mg y una masa total de Mg es de 3% o mayor, la película de revestimiento contiene una resina formadora de película de revestimiento (a), un agente de reticulación (b), al menos un tipo de compuesto de vanadio (c) seleccionado del grupo que consiste en un vanadato de metal alcalinotérreo y vanadato de magnesio, y fosfato de trimagnesio (d), el compuesto de vanadio (c) es un compuesto en el que una conductividad eléctrica de una disolución acuosa al 1% en masa del mismo a una temperatura de 25°C es de 200  $\mu$ S/cm a 2.000  $\mu$ S/cm, un contenido del compuesto de vanadio (c) es más de 50% en masa y 150% en masa o menos con respecto al 100% en masa del total de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b), un pH de una disolución acuosa al 1% en masa del compuesto de vanadio (c) es de 6,5 a 11, y un contenido de fosfato de trimagnesio (d) es de 3 a 150% en masa relativo al 100% en masa del total de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b).

**Efectos ventajosos de la invención**

La presente invención puede proporcionar un material de acero tratado en superficie que tiene una resistencia a la corrosión del borde de corte que es igual a o mayor que la de un tratamiento con cromato sin el uso de cromo hexavalente.

**Breve descripción de los dibujos**

45 La Figura 1 es una vista esquemática que ilustra un ejemplo de un aparato de inmersión en caliente.

La Figura 2 es una vista esquemática parcial que ilustra otro ejemplo del aparato de inmersión en caliente.

La Figura 3 es una vista esquemática que ilustra un ejemplo de un calentador y un recipiente de aislamiento térmico utilizados para un tratamiento de sobreenvjecimiento.

La Figura 4 es una vista que ilustra las capacidades tamponadoras del pH de una disolución acuosa que incluye 0,7% en masa de vanadato de calcio como el compuesto de vanadio (c) y 0,3% en masa de fosfato de trimagnesio (d) y una disolución acuosa de 1,0% en masa de vanadato de calcio como el compuesto de vanadio (c) en una región ácida.

### Descripción de realizaciones

En un material de acero tratado en superficie de esta realización, se forma una capa base que contiene al menos una capa de depósito de aleación de aluminio y zinc (en adelante en la presente memoria, simplemente denominada "capa de depósito") sobre una superficie de un material de acero, y se forma una película de revestimiento a partir de una composición de revestimiento como capa superior. Los ejemplos del material de acero pueden incluir diversos elementos, tales como una chapa de acero delgada, una chapa de acero gruesa, un acero para troqueles, una tubería de acero y un alambre de acero. Por tanto, la forma del material de acero no está particularmente limitada. En esta realización, la capa base incluye la capa de depósito y una capa de tratamiento de conversión química que se forma sobre la capa de depósito mediante un tratamiento de conversión química sin cromato. El contenido de esta capa de tratamiento de conversión química no está particularmente limitado.

La capa de depósito se forma mediante un tratamiento de inmersión en caliente y contiene Al, Zn, Si, Cr y Mg como elementos constituyentes de la misma. Cuando la cantidad total de la capa de depósito se toma como 100% en masa, el contenido de Mg es de 0,1 a 10% en masa. Por lo tanto, el Al mejora especialmente la resistencia a la corrosión de la superficie de la capa de depósito. Además, la fluencia del borde se suprime especialmente en una superficie de borde cortado del material de acero tratado en superficie debido a una acción de prevención de corrosión de sacrificio por Zn, para mejorar la resistencia a la corrosión del material de acero tratado en superficie. Además, el Si suprime la aleación excesiva entre el Al y el material de acero en la capa de depósito. Como resultado, en una capa de aleación (descrita a continuación) interpuesta entre la capa de depósito y el material de acero, se suprime la degradación de la trabajabilidad del material de acero tratado en superficie. Además, la capa de depósito contiene apropiadamente Mg, que es un metal menos noble que el Zn. Por lo tanto, se mejora la acción de sacrificio de prevención de la corrosión de la capa de depósito, y se mejora aún más la resistencia a la corrosión del material de acero tratado en superficie.

Cuando la cantidad total de la capa de depósito se toma como 100% en volumen, la capa de depósito contiene de 0,2 a 15% en volumen de fase Si-Mg. La fase Si-Mg, que es una fase formada por un compuesto intermetálico de Si y Mg, se dispersa en la capa de depósito. A medida que la razón en volumen de la fase Si-Mg en la capa de depósito es más alta, se suprimen las arrugas en la capa de depósito. Se considera que esto se debe a que la fase Si-Mg se deposita en un metal de depósito fundido antes de que el metal de depósito fundido se solidifique por completo y esta fase Si-Mg suprime el flujo del metal de depósito fundido en un proceso en el que la capa de depósito se forma solidificando el metal de depósito fundido con enfriamiento durante la producción del material de acero tratado en superficie.

Cuando la cantidad total de la capa de depósito se toma como 100% en volumen, la razón en volumen de la fase Si-Mg es de 0,2 a 15% en volumen, preferiblemente de 0,2 a 10% en volumen y más preferiblemente de 0,4 a 5% en volumen.

La razón en volumen de la fase Si-Mg en la capa de depósito es igual a la razón de área de la fase Si-Mg en una sección transversal en la que la capa de depósito se corta en la dirección del espesor de la misma. La fase Si-Mg en la sección transversal de la capa de depósito se puede confirmar claramente mediante la observación con un microscopio electrónico. Por lo tanto, la razón en volumen de la fase Si-Mg en la capa de depósito se puede medir indirectamente midiendo la razón de área de la fase Si-Mg en la sección transversal.

La capa de depósito incluye la fase Si-Mg y otra fase que contiene Zn y Al. La fase que contiene Zn y Al está compuesta principalmente de una fase  $\alpha$ -Al (estructura dendrítica) y una fase eutéctica de Zn-Al-Mg (estructura interdendrítica). La fase que contiene Zn y Al puede contener además varios tipos de fases, tal como una fase compuesta de Mg-Zn<sub>2</sub> (fase Mg-Zn<sub>2</sub>), una fase compuesta de Si (fase Si), y una fase compuesta de un compuesto intermetálico Fe-Al (fase Fe-Al) según una composición de la capa de depósito. Por lo tanto, la razón en volumen de la fase que contiene Zn y Al en la capa de depósito es de 99,8 a 85% en volumen, preferiblemente de 99,8 a 90% en volumen y más preferiblemente de 99,6 a 95% en volumen.

La razón entre la masa de Mg en la fase Si-Mg y la masa total de Mg en la capa de depósito es del 3% en masa o mayor. El Mg que no está contenido en la fase Si-Mg está contenido en la fase que contiene Zn y Al. En la fase que contiene Zn y Al, el Mg está contenido en la fase  $\alpha$ -Al, la fase eutéctica Zn-Al-Mg, la fase Mg-Zn<sub>2</sub>, una película de óxido que contiene Mg que se forma sobre una superficie de depósito y similares. Cuando el Mg está contenido en la fase  $\alpha$ -Al, el Mg está en disolución sólida en la fase  $\alpha$ -Al.

La razón entre la masa de Mg en la fase Si-Mg y la masa total de Mg en la capa de depósito se puede calcular considerando que la fase Si-Mg tiene una composición estequiométrica de Mg<sub>2</sub>Si. Además, la fase Si-Mg puede contener en realidad pequeñas cantidades de elementos distintos de Si y Mg, tales como Al, Zn, Cr y Fe, y una razón de composición de Si y Mg en la fase Si-Mg puede variar ligeramente de la composición estequiométrica. Sin embargo, teniendo en cuenta estos factores, es extremadamente difícil determinar con exactitud la cantidad de Mg en la fase Si-Mg. Por consiguiente, en la presente invención, cuando se determina la razón entre la masa de Mg en la fase Si-Mg y

la masa total de Mg en la capa de depósito, se considera que la fase Si-Mg tiene la composición estequiométrica de Mg<sub>2</sub>Si como se ha descrito anteriormente.

La razón entre la masa de Mg en la fase Si-Mg y la masa total de Mg en la capa de depósito se puede calcular mediante la siguiente ecuación (1).

$$5 \quad R = A / (M \times CMG / 100) \times 100 \quad (1)$$

R es la razón (% en masa) de la masa de Mg en la fase Si-Mg a la masa total de Mg en la capa de depósito. A es el contenido (g/m<sup>2</sup>) de Mg contenido en la fase Si-Mg en la capa de depósito por unidad de área de la capa de depósito como se ve en una vista en planta. M es la masa (g/m<sup>2</sup>) de la capa de depósito por unidad de área de la capa de depósito como se ve en una vista en planta. CMG es el contenido (% en masa) de todo el Mg en la capa de depósito.

10 A se puede calcular mediante la siguiente ecuación (2).

$$A = V_2 \times \rho_2 \times \alpha \quad (2)$$

V<sub>2</sub> es el volumen (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>) de la fase Si-Mg en la capa de depósito por unidad de área de la capa de depósito como se ve en una vista en planta. ρ<sub>2</sub> es la densidad de la fase Si-Mg, y su valor es 1,94 × 10<sup>6</sup> (g/m<sup>3</sup>). α es la razón en masa de Mg contenido en la fase Si-Mg, y su valor es 0,63.

15 V<sub>2</sub> se puede calcular mediante la siguiente ecuación (3).

$$V_2 = V_1 \times R_2/100 \quad (3)$$

V<sub>1</sub> es el volumen total (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>) de la capa de depósito por unidad de área de la capa de depósito como se ve en una vista en planta. R<sub>2</sub> es la razón en volumen (% en volumen) de la fase Si-Mg en la capa de depósito.

V<sub>1</sub> se puede calcular mediante la siguiente ecuación (4).

$$20 \quad V_1 = M/\rho_{1...} \quad (4)$$

ρ<sub>1</sub> es la densidad (g/m<sup>3</sup>) de toda la capa de depósito. El valor de ρ<sub>1</sub> se puede calcular ponderando el promedio de las densidades de los elementos constituyentes en la capa de depósito a temperatura normal sobre la base de la composición de la capa de depósito.

25 En esta realización, el Mg en la capa de depósito está contenido en la fase Si-Mg en una razón alta como se ha descrito anteriormente. Por tanto, se reduce la cantidad de Mg presente en una capa superficial de la capa de depósito. Por tanto, se suprime la formación de una película de óxido basado en Mg en la capa superficial de la capa de depósito. Por consiguiente, se reducen las arrugas en la capa de depósito causadas por la película de óxido basado en Mg. Cuando la razón entre la masa de Mg en la fase Si-Mg y la cantidad total de Mg es mayor, se suprimen las arrugas. Esta razón es más preferiblemente del 5% en masa o más, más preferiblemente del 20% en masa o más, y particularmente preferiblemente del 50% en masa o más. El límite superior de la razón entre la masa de Mg en la fase Si-Mg y la cantidad total de Mg no está particularmente limitado, y esta razón puede ser del 100% en masa.

30 Es preferible que el contenido de Mg en cualquier región que tenga un tamaño de 4 mm de diámetro y 50 nm de profundidad en la capa más externa que tiene una profundidad de 50 nm en la capa de depósito sea inferior al 60% en masa. El contenido de Mg en esta capa más externa de la capa de depósito se puede medir mediante espectroscopía de emisión óptica de descarga luminiscente (GD-OES). Cuando es difícil obtener valores precisos para el análisis cuantitativo de concentración, la ausencia de una película de óxido de MgO solo en la capa más externa de la capa de depósito puede confirmarse comparando las curvas de concentración de la pluralidad de elementos contenidos en la capa de depósito.

35 A medida que el contenido de Mg en la capa más externa de la capa de depósito se hace más pequeño, se reducen las arrugas causadas por una película de óxido basado en Mg. Este contenido de Mg es más preferiblemente menos del 40% en masa, más preferiblemente menos del 20% en masa, y particularmente preferiblemente menos del 10% en masa. En la capa más externa, que tiene un espesor de 50 nm, de la capa de depósito, es preferible que no esté presente una parte donde el contenido de Mg sea del 60% en masa o más, es más preferible que no esté presente una parte donde el contenido de Mg sea del 40% en masa o más, y es además preferible que no esté presente una parte en la que el contenido de Mg sea del 20% en masa o más.

40 Se describirá el significado físico del contenido de Mg. El contenido de Mg en un óxido de MgO que tiene una composición estequiométrica es aproximadamente del 60% en masa. Específicamente, un contenido de Mg de menos del 60% en masa significa que el MgO que tiene una composición estequiométrica (película de óxido de MgO solo) no está presente en la capa más externa de la capa de depósito, o que la formación de MgO que tiene tal composición estequiométrica se ha suprimido extremadamente. En la realización, cuando se suprime la oxidación excesiva de Mg en la capa más externa de la capa de depósito, se suprime la formación de la película de óxido de MgO solo. En la capa más externa de la capa de depósito, se forman óxidos complejos que contienen cantidades pequeñas o grandes

de óxidos de elementos distintos al Mg, tales como Al, Zn y Sr. Por tanto, se considera que el contenido de Mg en la capa superficial de la capa de depósito está relativamente reducido.

La razón de área de la fase Si-Mg sobre la superficie de la capa de depósito es preferiblemente 30% o menos. Cuando la fase Si-Mg está presente en la capa de depósito, la fase Si-Mg tiende a formarse en una forma de malla fina sobre la superficie de la capa de depósito. Cuando la razón de área de la fase Si-Mg es grande, se cambia el aspecto de la capa de depósito. Cuando la distribución de la superficie de depósito de la fase Si-Mg es desigual, se observa visualmente un brillo desigual en el aspecto de la capa de depósito. Este brillo desigual es un defecto de aspecto denominado corrimiento. Cuando la razón de área de la fase Si-Mg sobre la superficie de la capa de depósito es del 30% o menos, se suprime el corrimiento y se mejora el aspecto de la capa de depósito. Además, una razón de área baja de la fase Si-Mg en la superficie de la capa de depósito también es eficaz para mantener la resistencia a la corrosión de la capa de depósito durante un largo período de tiempo. Cuando se suprime la deposición de la fase Si-Mg sobre la superficie de la capa de depósito, la cantidad de fase Si-Mg a depositar dentro de la capa de depósito aumenta relativamente. Por lo tanto, aumenta la cantidad de Mg dentro de la capa de depósito. Por tanto, la acción de sacrificio de prevención de la corrosión del Mg se ejerce en la capa de depósito durante un largo período de tiempo y, como resultado, se mantiene una alta resistencia a la corrosión de la capa de depósito durante un largo período de tiempo. Para mejorar el aspecto de la capa de depósito y mantener la resistencia a la corrosión de la capa de depósito, la razón de área de la fase Si-Mg en la superficie de la capa de depósito es más preferiblemente del 20% o menos, más preferiblemente del 10% o menos y, particularmente preferiblemente 5% o menos.

El contenido de Mg en la capa de depósito está dentro de un intervalo de 0,1 a 10% en masa, como se ha descrito anteriormente. Cuando el contenido de Mg es inferior al 0,1% en masa, la resistencia a la corrosión de la capa de depósito puede no estar suficientemente garantizada. Cuando el contenido de Mg es superior al 10% en masa, la resistencia a la corrosión se reduce y es probable que se forme escoria en un baño de inmersión en caliente durante la producción del material de acero con depósito. Este contenido de Mg es más preferiblemente 0,5% en masa o más y, más preferiblemente, 1,0% en masa o más. Además, este contenido de Mg es de forma especialmente preferente 5,0% en masa o menos, y más preferiblemente 3,0% en masa o menos. El contenido de Mg se encuentra de forma especialmente preferente en un intervalo de 1,0 a 3,0% en masa.

Es preferible que el contenido de Al en la capa de depósito esté dentro de un intervalo de 25 a 75% en masa. Cuando el contenido de Al es del 25% en masa o más, el contenido de Zn en la capa de depósito no es excesivo y la resistencia a la corrosión en la superficie de la capa de depósito está suficientemente asegurada. Cuando el contenido de Al es del 75% en masa o menos, el efecto de prevención de la corrosión de sacrificio por Zn se ejerce suficientemente y, además, se suprime el endurecimiento de la capa de depósito para mejorar la trabajabilidad por flexión del material de acero tratado en la superficie. Además, el contenido de Al también es preferiblemente del 75% en masa o menos, ya que se suprimen las arrugas en la capa de depósito evitando que la fluidez del metal de depósito fundido disminuya excesivamente durante la producción del material de acero con depósito. Este contenido de Al es de forma particularmente preferida del 45% en masa o más. El contenido de Al es de forma especialmente preferida del 65% en masa o menos. El contenido de Al se encuentra de forma especialmente preferente en un intervalo de 45 a 65% en masa.

El contenido de Si en la capa de depósito está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,5 a 10% en masa con respecto al contenido de Al. Cuando el contenido de Si es del 0,5% en masa o más con respecto al contenido de Al, se suprime suficientemente la aleación excesiva entre el Al en la capa de depósito y el material de acero. Cuando el contenido de Si es superior al 10% en masa, la acción del Si se satura y tiende a formarse escoria en el baño de inmersión en caliente durante la producción del material de acero con depósito. Este contenido de Si es de manera especialmente preferida de 1,0% en masa o más. Además, el contenido de Si es de forma especialmente preferente 5,0% en masa o menos. El contenido de Si se encuentra de forma especialmente preferente en un intervalo de 1,0 a 5,0% en masa.

Además, la razón en masa de Si a Mg en la capa de depósito está preferiblemente dentro de un intervalo de 100:50 a 100:300. En este caso, se promueve especialmente la formación de la fase Si-Mg en la capa de depósito y se suprimen aún más las arrugas en la capa de depósito. Esta razón en masa de Si a Mg es más preferiblemente de 100:70 a 100:250 y más preferiblemente de 100:100 a 100:200.

La capa de depósito contiene Cr como elemento constituyente de la misma, como se ha descrito anteriormente. En este caso, el crecimiento de la fase Si-Mg en la capa de depósito es promovido por Cr, aumenta la razón en volumen de la fase Si-Mg en la capa de depósito y aumenta la razón de la masa de Mg en la fase Si-Mg a la masa total de Mg en la capa de depósito. Esto suprime aún más las arrugas en la capa de depósito. El contenido de Cr en la capa de depósito está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,02 a 1,0% en masa. Cuando el contenido de Cr en la capa de depósito es inferior al 0,02% en masa, es difícil asegurar suficientemente la resistencia a la corrosión de la capa de depósito y es difícil suprimir suficientemente las arrugas y el corrimiento en la capa de depósito. Cuando el contenido de Cr en la capa de depósito es superior al 1,0% en masa, no solo se satura la acción mencionada anteriormente, sino que también tiende a formarse escoria en el baño de inmersión en caliente durante la producción del material de acero con depósito. Como resultado, se reduce la suavidad de la película de revestimiento después del revestimiento. Este contenido de Cr es preferiblemente del 0,05% en masa o más. Además, el contenido de Cr es preferiblemente 0,5% en masa o menos. De forma especialmente preferente, el contenido de Cr se sitúa en un intervalo de 0,07 a 0,2% en masa.

El contenido de Cr en la capa más externa que tiene una profundidad de 50 nm en la capa de depósito es preferiblemente de 100 a 500 ppm en masa. En este caso, se mejora aún más la resistencia a la corrosión de la capa de depósito. Se considera que esto se debe a que cuando el Cr está presente en la capa más externa, se forma una película de pasivación sobre la capa de depósito para suprimir la disolución anódica de la capa de depósito. Este contenido de Cr es más preferiblemente de 150 a 450 ppm en masa y más preferiblemente de 200 a 400 ppm en masa.

Es preferible que se interponga una capa de aleación que contiene Al y Cr entre la capa de depósito y el material de acero. En la presente invención, se considera que la capa de aleación es una capa diferente de la capa de depósito. La capa de aleación puede contener diversos elementos metálicos tales como Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn o Sn como elementos constituyentes de la misma, además de Al y Cr. Cuando una capa de aleación de este tipo está presente, el crecimiento de la fase Si-Mg en la capa de depósito es promovido por Cr en la capa de aleación, aumenta la razón en volumen de la fase Si-Mg en la capa de depósito y aumenta la razón de la masa de Mg en la fase Si-Mg a la masa total de Mg en la capa de depósito. Como resultado, se suprimen aún más las arrugas y el corrimiento en la capa de depósito. En particular, la razón de la razón de contenido (razón en masa) de Cr en la capa de aleación a la razón de contenido (razón en masa) de Cr en la capa de depósito está incluida preferiblemente dentro de un intervalo de 2 a 50. En este caso, el crecimiento de la fase Si-Mg se promueve cerca de la capa de aleación en la capa de depósito, y la razón de área de la fase Si-Mg en la superficie de la capa de depósito se reduce. Por lo tanto, se suprime aún más el corrimiento y la resistencia a la corrosión de la capa de depósito se mantiene adicionalmente durante un período de tiempo más largo. La razón entre la razón de contenido de Cr en la capa de aleación y la razón de contenido de Cr en la capa de depósito es preferiblemente de 3 a 40 y, más preferiblemente, de 4 a 25. La cantidad de Cr en la capa de aleación se puede determinar midiendo la sección transversal de la capa de depósito utilizando un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (EDS).

El espesor de la capa de aleación está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,05 a 5  $\mu\text{m}$ . Cuando este espesor es de 0,05  $\mu\text{m}$  o más, se ejerce eficazmente la acción mencionada anteriormente de la capa de aleación. Cuando el espesor es de 5  $\mu\text{m}$  o menos, es poco probable que la capa de aleación perjudique la trabajabilidad del material de acero tratado en superficie.

Cuando la capa de depósito contiene Cr, la resistencia a la corrosión también mejora después de doblar y deformar la capa de depósito. La razón de esto se considera como sigue. Cuando la capa de depósito está muy doblada y deformada, la capa de depósito y una película de revestimiento sobre la capa de depósito pueden agrietarse. En ese momento, el agua y el oxígeno pueden penetrar en la capa de depósito a través de las grietas, para exponer directamente la aleación en la capa de depósito a factores de corrosión. Sin embargo, el Cr presente especialmente en la capa superficial de la capa de depósito y el Cr presente en la capa de aleación suprimen una reacción de corrosión de la capa de depósito, suprimiendo la expansión de la corrosión a partir de las grietas. Para mejorar especialmente la resistencia a la corrosión después de la flexión y deformación de la capa de depósito, el contenido de Cr en la capa más externa que tiene una profundidad de 50 nm en la capa de depósito es preferiblemente de 300 ppm en masa o más, y de manera particularmente preferida dentro de un intervalo de 200 a 400 ppm en masa. Con el fin de mejorar especialmente la resistencia a la corrosión después de la flexión y deformación de la capa de depósito, la razón entre la razón de contenido (razón en masa) de Cr en la capa de aleación y la razón de contenido (razón en masa) de Cr en la capa de depósito es preferiblemente 20 o más, y de manera particularmente preferida está dentro de un intervalo de 20 a 30.

Es preferible que la capa de depósito contenga además Sr como elemento constituyente de la misma. En este caso, la formación de la fase Si-Mg en la capa de depósito es especialmente promovida por Sr. Además, la formación de la película de óxido basado en Mg en la capa superficial de la capa de depósito es suprimida por Sr. Se considera que esto se produce debido a que se inhibe la formación de la película de óxido basado en Mg, ya que una película de óxido de Sr se forma preferiblemente más fácilmente que la película de óxido basado en Mg. Por lo tanto, se suprimen aún más las arrugas en la capa de depósito. El contenido de Sr en la capa de depósito está preferiblemente dentro de un intervalo de 1 a 1.000 ppm en masa. Cuando este contenido de Sr es menor que 1 ppm en masa, no se ejerce la acción mencionada anteriormente. Cuando el contenido de Sr es superior a 1000 ppm en masa, no solo se satura la acción del Sr, sino que también tiende a formarse escoria en el baño de inmersión en caliente durante la producción de la chapa de acero con depósito. Este contenido de Sr es de forma especialmente preferente 5 ppm en masa o más. Además, el contenido de Sr es particularmente preferiblemente 500 ppm en masa o menos y, más preferiblemente, 300 ppm en masa o menos. El contenido de Sr, más preferiblemente, está dentro de un intervalo de 20 a 50 ppm en masa.

Es preferible que la capa de depósito contenga además Fe como elemento constituyente de la misma. En este caso, la formación de la fase Si-Mg en la capa de depósito es promovida adicionalmente por Fe. Además, el Fe también contribuye al afinado de la microestructura y la estructura de floreados de la capa de depósito. Por tanto, se mejoran el aspecto y la manejabilidad de la capa de depósito. El contenido de Fe en la capa de depósito está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,1 a 1,0% en masa. Cuando este contenido de Fe es inferior al 0,1% en masa, la microestructura y la estructura floreada de la capa de depósito se vuelve gruesa, deteriorando el aspecto de la capa de depósito y deteriorando la trabajabilidad. Cuando el contenido de Fe es superior al 1,0% en masa, el floreado de la capa de depósito es excesivamente fino o desaparece. Como resultado, no se logra una mejora en el aspecto debido al floreado, y tiende a formarse escoria en el baño de inmersión en caliente durante la producción del material de acero tratado en superficie. El aspecto de la capa de depósito se deteriora aún más. Este contenido de Fe es de forma especialmente preferente del 0,2% en masa o más. Además, el contenido de Fe es de forma especialmente preferente 0,5% en masa o menos. El

contenido de Fe se sitúa de forma especialmente preferente en un intervalo de 0,2 a 0,5% en masa.

La capa de depósito puede contener, además, elementos seleccionados de elementos alcalinotérreos, Sc, Y, elementos lantanoides, Ti y B como elementos constituyentes de la misma.

5 Los elementos alcalinotérreos (Be, Ca, Ba y Ra), Sc, Y y los elementos lantanoides (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, etc.) ejercen una acción similar a la del Sr. El contenido total de estos componentes en la capa de depósito es preferiblemente del 1,0% en masa o menos como razón en masa.

10 Cuando la capa de depósito contiene al menos uno de Ti y B, la fase  $\alpha$ -Al (estructura dendrítica) de la capa de depósito se hace más fina para formar un floreado más fino. Por esta razón, el floreado mejora el aspecto de la capa de depósito. Además, las arrugas en la capa de depósito se suprimen por al menos uno de Ti y B. Esto se considera que se debe a que la fase Si-Mg también se hace más fina debido a la acción de Ti y B, y esta fase fina de Si-Mg efectivamente suprime el flujo de metal de depósito fundido en un proceso en el que el metal de depósito fundido se solidifica para formar la capa de depósito. Además, la concentración de tensión en la capa de depósito durante la flexión se relaja, haciendo tal estructura de depósito más fina, se suprime la aparición de grietas grandes y se mejora aún más la trabajabilidad de la capa de depósito en flexión. Para ejercer las acciones mencionadas anteriormente, el contenido 15 total de Ti y/o B en un baño 2 de inmersión en caliente está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,0005 a 0,1% en masa como razón en masa. El contenido total de Ti y/o B es de forma especialmente preferente 0,001% en masa o más. El contenido total de Ti y/o B es de forma especialmente preferente 0,05% en masa o menos. El contenido total de Ti y/o B se encuentra de forma especialmente preferente en un intervalo de 0,001 a 0,05% en masa.

20 El Zn representa el resto de todos los elementos constituyentes de la capa de depósito excepto los elementos constituyentes distintos del Zn.

Es preferible que la capa de depósito no contenga elementos distintos de los elementos anteriormente mencionados como elementos constituyentes de la misma. En particular, es preferible que la capa de depósito contenga solo Al, Zn, Si, Mg, Cr, Sr y Fe como elementos constituyentes, o que contenga solo estos elementos y elementos seleccionados de los elementos alcalinotérreos, Sc, Y, elementos lantanoides, Ti y B, como elementos constituyentes de los mismos.

25 Sin embargo, la capa de depósito también puede contener impurezas inevitables tales como Pb, Cd, Cu y Mn, aunque no hace falta decirlo. Es preferible que el contenido de impurezas inevitables sea lo más bajo posible. Es particularmente preferible que el contenido total de las impurezas inevitables sea del 1% en masa o menos como una razón en masa con respecto a la capa de depósito.

[Método para producir la capa de depósito]

30 En una realización preferida, se sumerge un material de acero en un baño de inmersión en caliente que tiene una composición correspondiente a la composición de los elementos constituyentes de la capa de depósito. La capa de aleación se forma entre el material de acero y la capa de depósito mediante un tratamiento de inmersión en caliente, pero el cambio de composición resultante es lo suficientemente pequeño como para ignorarlo.

35 En la realización, se prepara el baño de inmersión en caliente que contiene, por ejemplo, de 25 a 75% en masa de Al, de 0,5 a 10% en masa de Mg, de 0,02 a 1,0% en masa de Cr, de 0,5 a 10% en masa de Si con respecto a Al, de 1 a 1.000 ppm en masa de Sr, de 0,1 a 1,0% en masa de Fe y Zn. La razón en masa de Si a Mg en el baño de inmersión en caliente está preferiblemente dentro de un intervalo de 100:50 a 100:300.

40 En otra realización, por ejemplo, puede prepararse un baño de inmersión en caliente que contiene de 25 a 75% en masa de Al, de 0,02 a 1,0% en masa de Cr, de 0,5 a 10% en masa de Si con respecto a Al, de 0,1 a 0,5% en masa de Mg, de 0,1 a 0,6% en masa de Fe y de 1 a 500 ppm en masa de Sr, o componentes seleccionados de los elementos alcalinotérreos, elementos lantanoides, Ti y B, y Zn como el resto.

45 En la capa de depósito formada por el tratamiento de inmersión en caliente, es poco probable que se formen arrugas. Convencionalmente, cuando un metal fundido (metal de depósito fundido) que contiene Mg se adhiere al material de acero mediante el tratamiento de inmersión en caliente, es probable que el Mg se concentre en la superficie del metal de depósito fundido. Como resultado, se forma la película de óxido basado en Mg y es probable que se formen arrugas en la capa de depósito debido a esta película de óxido basado en Mg. Sin embargo, cuando la capa de depósito se forma utilizando el baño de inmersión en caliente que tiene la composición mencionada anteriormente, se suprime la concentración de Mg en la capa superficial del metal de depósito fundido adherido al material de acero, y es poco probable que se formen arrugas en la superficie de la capa de depósito incluso si se produce el flujo del metal de depósito fundido. Además, se reduce la fluidez dentro del metal de depósito fundido y se suprime el flujo del metal de depósito fundido. Por lo tanto, es más improbable que se formen arrugas. 50

Se considera que la supresión de la concentración de Mg y el flujo del metal de depósito fundido como se ha descrito anteriormente se logra mediante el siguiente mecanismo.

55 En un proceso de solidificación del metal de depósito fundido adherido a la superficie del material de acero con enfriamiento, la fase  $\alpha$ -Al se deposita primero como cristales primarios, creciendo en una estructura dendrítica. Cuando

5 progresa la solidificación de la fase  $\alpha$ -Al que es rica en Al, las concentraciones de Mg y Si en el metal de depósito fundido restante (es decir, en un componente que no está solidificado en el metal de depósito fundido) aumentan gradualmente. A continuación, cuando el material de acero se enfría y la temperatura del mismo se reduce más, una fase que contiene Si que contiene Si (fase Si-Mg) solidifica y se deposita desde el interior del metal de depósito fundido restante. Esta fase Si-Mg es una fase compuesta por una aleación de Mg y Si como se ha descrito anteriormente. La deposición y el crecimiento de esta fase Si-Mg son promovidos por Cr, Fe y Sr. El Mg en el metal de depósito fundido se incorpora a esta fase Si-Mg. Como resultado, se inhibe la migración de Mg a la capa superficial del metal de depósito fundido y se suprime la concentración de Mg en la capa superficial del metal de depósito fundido.

10 Además, el Sr en el metal de depósito fundido también contribuye a la supresión de la concentración de Mg. Se considera que esto se debe a que el Sr en el metal de depósito fundido es un elemento que se oxida fácilmente de manera similar al Mg. Específicamente, Sr forma competitivamente una película de óxido sobre la superficie de depósito con Mg y, como resultado, se suprime la formación de la película de óxido basada en Mg.

15 Además, cuando la fase Si-Mg se solidifica y se hace crecer en el metal de depósito fundido restante distinto de la fase  $\alpha$ -Al como cristales primarios como se ha descrito anteriormente, el metal de depósito fundido está en un estado de fase mixta sólido-líquido. Por tanto, se reduce la fluidez del propio metal de depósito fundido y, como resultado, se suprimen las arrugas en la superficie de la capa de depósito.

20 El Fe es importante en términos de controlar la microestructura y el floreado de la capa de depósito. Aunque una razón por la que el Fe afecta la estructura de la capa de depósito no está necesariamente clara en la actualidad, se considera que se debe a que las aleaciones de Fe con Si en el metal de depósito fundido, y esta aleación actúa como un núcleo de solidificación durante la solidificación del metal de depósito fundido.

25 Dado que el Sr es un elemento menos noble de manera similar al Mg, la acción de prevención de la corrosión de sacrificio de la capa de depósito se ve reforzada por el Sr, y la resistencia a la corrosión del material de acero tratado en la superficie se mejora aún más. Sr también ejerce una acción de supresión de la deposición de la fase Si y la fase Si-Mg en forma de agujas. Por lo tanto, la fase Si y la fase Si-Mg se forman en forma esférica y se suprime la formación de grietas en la capa de depósito.

30 También se forma una capa de aleación que contiene una parte de Al en el metal de depósito fundido entre la capa de depósito y el material de acero durante el tratamiento de inmersión en caliente. Por ejemplo, cuando el material de acero no está revestido previamente, se forma una capa de aleación basada en Fe-Al que contiene principalmente Al en el baño de galvanoplastia y Fe en el material de acero. Cuando el material de acero se deposita previamente, se forma una capa de aleación que contiene Al en el baño de galvanoplastia y una parte o todos los elementos constituyentes del depósito previo, o que además contiene Fe en el material de acero.

35 Cuando el baño de galvanoplastia contiene Cr, la capa de aleación contiene Cr además de Al como elementos constituyentes. La capa de aleación puede contener diversos elementos metálicos tales como Si, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Sn además de Al y Cr como elementos constituyentes de la misma según la composición del baño de galvanoplastia, la presencia o ausencia de pre-depósito, la composición de un material de acero 1, o similares.

40 Una parte de Cr en el metal de depósito fundido está contenida en la capa de aleación en una concentración más alta que la de la capa de depósito. Cuando se forma una capa de aleación de este tipo, el Cr en la capa de aleación promueve el crecimiento de la fase Si-Mg en la capa de depósito. Por tanto, se aumenta la razón en volumen de la fase Si-Mg en la capa de depósito, y se aumenta la razón de la masa de Mg en la fase Si-Mg a la masa total de Mg en la capa de depósito. El efecto se ha descrito anteriormente y, por lo tanto, la descripción del mismo no se repite en la presente memoria.

45 Cuando el espesor de la capa de aleación es demasiado grande, se reduce la trabajabilidad del material de acero tratado en superficie. Sin embargo, la acción del Si en el baño de inmersión en caliente suprime el crecimiento excesivo de la capa de aleación. Por lo tanto, se asegura una trabajabilidad favorable del material de acero tratado en superficie. El espesor de la capa de aleación está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,05 a 5  $\mu\text{m}$ . Cuando el espesor de la capa de aleación está dentro de este intervalo, la resistencia a la corrosión del material de acero tratado en superficie mejora suficientemente y también mejora suficientemente la trabajabilidad.

50 Además, la concentración de Cr cerca de la superficie de la capa de depósito se mantiene dentro de un cierto intervalo en la capa de depósito. Por tanto, se mejora aún más la resistencia a la corrosión de la capa de depósito. Aunque la razón de esto no está clara, se presume que se debe a que se forma una película de óxido compleja cerca de la superficie de la capa de depósito debido a la unión de Cr y oxígeno. Para mejorar la resistencia a la corrosión de la capa de depósito, el contenido de Cr en la capa más externa que tiene una profundidad de 50 nm en la capa de depósito es preferiblemente de 100 a 500 ppm en masa.

55 Cuando el baño de inmersión en caliente contiene Cr, también se mejora la resistencia a la corrosión de la capa de depósito después de la flexión y la deformación. La razón de esto se considera como sigue. Cuando la capa de depósito se somete a una fuerte flexión y deformación, la capa de depósito y la película de revestimiento de la capa de depósito pueden agrietarse. En ese momento, el agua y el oxígeno pueden penetrar en la capa de depósito a través de las grietas, para exponer directamente la aleación en la capa de depósito a factores de corrosión. Sin embargo, el

Cr presente especialmente en la capa superficial de la capa de depósito y el Cr presente en la capa de aleación suprimen una reacción de corrosión de la capa de depósito y, como resultado, se suprime la expansión de la corrosión a partir de las grietas.

5 El metal de depósito fundido utilizado en la realización preferida descrita anteriormente es un metal fundido de múltiples componentes que contiene siete o más elementos componentes. Aunque un proceso de solidificación del mismo es extremadamente complejo y la predicción teórica del proceso es difícil, los presentes inventores han obtenido los importantes hallazgos descritos anteriormente a través de observaciones y similares en experimentos.

10 Cuando la composición del baño de inmersión en caliente se ajusta como se ha descrito anteriormente, se pueden suprimir las arrugas y el corrimiento en la capa de depósito como se ha descrito anteriormente, y se puede asegurar la resistencia a la corrosión y la trabajabilidad del material de acero tratado en superficie.

15 Cuando el baño de inmersión en caliente contiene especialmente Ca, la formación de escoria en el baño de inmersión en caliente se suprime significativamente. Cuando el baño de inmersión en caliente contiene Mg, es difícil evitar la formación de escoria hasta cierto punto incluso con un contenido de Mg del 10% en masa o menos. Para asegurar un aspecto favorable del material de acero tratado en superficie, es necesario eliminar la escoria del baño de galvanoplastia. Sin embargo, cuando el baño de inmersión en caliente contiene más Ca, la formación de escoria provocada por el Mg se suprime significativamente. Por esta razón, se suprime aún más el deterioro del aspecto del material de acero tratado en la superficie por la escoria y, además, se reduce la dificultad para eliminar la escoria del baño de inmersión en caliente. El contenido de Ca en el baño de inmersión en caliente está preferiblemente dentro de un intervalo de 100 a 5.000 ppm en masa. Cuando el contenido de Ca es de 100 ppm en masa o más, se suprime eficazmente la formación de escoria en el baño de inmersión en caliente. Cuando el contenido de Ca es excesivo, se pueden formar escoria causada por Ca. Sin embargo, cuando el contenido de Ca es de 5000 ppm en masa o menos, se suprime la escoria provocada por el Ca. Preferiblemente, el contenido de Ca se encuentra dentro de un intervalo de 200 a 1000 ppm en masa.

25 Es preferible que no haya protuberancias que tengan una altura superior a 200  $\mu\text{m}$  y una inclinación superior a 1,0, especialmente en la superficie de la capa de depósito reduciendo las arrugas en la superficie de la capa de depósito como se ha descrito anteriormente. La pendiente es un valor definido por (altura de la protuberancia ( $\mu\text{m}$ ))/(anchura del fondo de la protuberancia ( $\mu\text{m}$ )). La parte inferior de una protuberancia representa una parte donde la protuberancia se cruza con un plano virtual que contiene una superficie plana que rodea la protuberancia. La altura de una protuberancia representa la altura desde la parte inferior de la protuberancia hasta la punta de la protuberancia. Cuando la pendiente es baja, el aspecto de la capa de depósito mejora aún más. Además, cuando la película de revestimiento se forma sobre la capa de depósito de modo que se lamine como se describe a continuación, se evita que la película de revestimiento sea penetrada por la protuberancia y, además, el espesor de la película de revestimiento se puede uniformar fácilmente. Por tanto, se mejora el aspecto del material de acero tratado en superficie que tiene la película de revestimiento, y el material de acero tratado en superficie puede ejercer además una excelente resistencia a la corrosión o similar debido a la película de revestimiento.

El grado de concentración de Mg, el estado de la fase Si-Mg, el espesor de la capa de aleación y la inclinación de la protuberancia en la superficie de la capa de depósito pueden ajustarse mediante el tratamiento de inmersión en caliente del material de acero utilizando el baño de inmersión en caliente que tiene la composición mencionada anteriormente.

40 En el tratamiento de inmersión en caliente, un material de acero en el que se forma una capa de depósito previo que contiene al menos un componente seleccionado de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Sn, puede someterse a un tratamiento de inmersión en caliente para formar la capa de depósito. Cuando el material de acero se deposita previamente antes del tratamiento de inmersión en caliente, la capa de depósito previo se forma en la superficie del material de acero. Debido a esta capa de depósito previo, se mejora la humectabilidad entre el material de acero y el metal de depósito fundido durante el tratamiento de inmersión en caliente, y se mejora la adherencia entre el material de acero y la capa de depósito.

45 La capa de depósito previo depende del tipo de metal que constituye la capa de depósito previo. Sin embargo, la capa de depósito previo también contribuye a una mejora adicional del aspecto de la superficie y la resistencia a la corrosión de la capa de depósito. Por ejemplo, cuando se forma una capa de depósito previo que contiene Cr, se promueve la formación de una capa de aleación que contiene Cr entre el material de acero y la capa de depósito, y se mejora aún más la resistencia a la corrosión del material de acero tratado en superficie. Por ejemplo, cuando se forma una capa de depósito previo que contiene Fe y Ni, se mejora la humectabilidad entre el material de acero y el metal de depósito fundido, y se mejora mucho la adherencia de la capa de depósito. Además, se promueve aún más la deposición de la fase Si-Mg y se mejora aún más el aspecto de la superficie de la capa de depósito. Se considera que la deposición de la fase Si-Mg se promueve debido a una reacción de la capa de depósito previo y el metal de depósito fundido.

55 La cantidad de capa de depósito previo a unir no está particularmente limitada, y la cantidad de la capa de depósito previo a unir a una superficie del material de acero está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,1 a 3  $\text{g}/\text{m}^2$ . Cuando esta cantidad es inferior a 0,1  $\text{g}/\text{m}^2$ , es difícil cubrir la superficie del material de acero con la capa de depósito previo y el efecto de mejora debido al revestimiento previo no se ejerce suficientemente. Cuando la cantidad es superior a 3  $\text{g}/\text{m}^2$ , el efecto de mejora está saturado y el coste de producción es alto.

A continuación en la presente memoria, se describirá un resumen de un aparato de inmersión en caliente para someter el material de acero a un tratamiento de inmersión en caliente y una condición de tratamiento adecuada para el tratamiento de inmersión en caliente con referencia a la Figura 1 y similares. La Figura 1 es una vista esquemática que ilustra un ejemplo de un aparato de inmersión en caliente.

- 5 Un material de acero 1 objeto de tratamiento es un miembro formado de acero, tal como acero al carbono, acero aleado, acero inoxidable, acero al níquel y cromo, acero al níquel, cromo y molibdeno, acero al cromo, acero al cromo y molibdeno y acero al manganeso. Los ejemplos del material de acero 1 pueden incluir diversos miembros, tales como una chapa de acero delgada, una chapa de acero gruesa, un acero para troqueles, una tubería de acero y un alambre de acero. Por tanto, la forma del material de acero 1 no está particularmente limitada.
- 10 El material de acero 1 puede someterse a un tratamiento con fundente antes de un tratamiento de inmersión en caliente. Mediante este tratamiento con fundente, se puede mejorar la humectabilidad y la adherencia entre el material de acero 1 y un baño 2 de inmersión en caliente. El material de acero 1 puede someterse a tratamientos de recocido y reducción térmicos antes de la inmersión en el baño 2 de inmersión en caliente, o pueden omitirse los tratamientos. El material de acero 1 también puede someterse a un tratamiento de depósito previo antes del tratamiento de inmersión en caliente, como se ha descrito anteriormente.
- 15

A continuación en la presente memoria, se describirá una etapa de producción de una chapa de acero por inmersión en caliente cuando se utiliza un material de plancha (chapa de acero 1a) como material de acero 1, es decir, cuando se produce la chapa de acero por inmersión en caliente.

- 20 El aparato de inmersión en caliente mostrado en la Figura 1 está provisto de un dispositivo de transporte que transporta continuamente la chapa de acero 1a. Este dispositivo transportador incluye un alimentador 3, un enrollador 12 y una pluralidad de rodillos transportadores 15. En este dispositivo transportador, una bobina 13 de la chapa de acero alargada 1a (primera bobina 13) está sujeta por el alimentador 3. Esta primera bobina 13 es desenrollada por el alimentador 3, y la chapa de acero 1a es transportada a la bobinadora 12 mientras que la chapa de acero 1a es soportada por los rodillos transportadores 15. Además, la chapa de acero 1a es bobinada por la bobinadora 12. Una bobina 12 (segunda bobina 12) de la chapa de acero 1a está sujeta por esta bobinadora 12.
- 25

- En este aparato de inmersión en caliente, un horno de calentamiento 4, una unidad 5 de recocido-enfriamiento, una tobera 6, una caja 7, una boquilla rociadora 9, un dispositivo 10 de enfriamiento y un dispositivo 11 de corrección de la forma del templado por laminación, se proporcionan secuencialmente desde el lado aguas arriba de una ruta de transporte de la chapa de acero 1a por el dispositivo de transporte. El horno de calentamiento 4 calienta la chapa de acero 1a. Este horno de calentamiento 4 incluye un horno sin oxidación o similar. La unidad 5 de recocido-enfriamiento calienta y recuece la chapa de acero 1a, seguido de enfriamiento. Esta unidad 5 de recocido-enfriamiento, que está conectada al horno de calentamiento 4, está provista de un horno de recocido en el lado de aguas arriba y una zona de enfriamiento (enfriador) en el lado de aguas abajo. El interior de la unidad 5 de recocido-enfriamiento se mantiene bajo una atmósfera reductora. La tobera 6 es un miembro tubular a través del cual se transporta la chapa de acero 1a.
- 30 Un extremo de la tobera 6 está conectado a la unidad 5 de recocido-enfriamiento, y otro extremo de la misma está dispuesto en el baño 2 de inmersión en caliente en la caja 7. El interior de la tobera 6 se mantiene bajo una atmósfera reductora de manera similar a la unidad 5 de recocido-enfriamiento. La caja 7 es un recipiente para retener el baño 2 de inmersión en caliente, y un rodillo sincronizador 8 está dispuesto en la caja 7. La boquilla rociadora 9 rocía un gas hacia la chapa de acero 1a. La boquilla rociadora 9 está dispuesta sobre el recipiente 7. La boquilla rociadora 9 está dispuesta en una posición en la que se puede rociar un gas hacia ambas superficies de la chapa de acero 1a extraída del recipiente 7. El dispositivo 10 de enfriamiento enfría un metal con depósito fundido unido a la chapa de acero. Como dispositivo 10 de enfriamiento, se proporciona un enfriador de aire, un enfriador de niebla o similar, y la chapa de acero 1a es enfriada por este dispositivo 10 de enfriamiento. En el dispositivo 11 de corrección de la forma del templado por laminación, la chapa de acero 1a en la que se forma una capa de depósito se somete a un templado por laminación y corrección de forma. El dispositivo 11 de corrección de la forma del templado por laminación está provisto de un laminador de endurecimiento para el templado por laminación de la chapa de acero 1a, un nivelador de tensión para la corrección de la forma de la chapa de acero 1a después del templado por laminación y similares.
- 35
- 40
- 45

- En un tratamiento de inmersión en caliente que utiliza este aparato de inmersión en caliente, la chapa de acero 1a se desenrolla del alimentador 3 y se alimenta continuamente. Esta chapa de acero 1a se calienta mediante el horno de calentamiento 4 y luego se transporta a la unidad 5 de recocido-enfriamiento bajo una atmósfera reductora. La chapa de acero 1a se temple en un horno de recocido y, al mismo tiempo, la superficie se limpia eliminando el aceite de laminación adherido a la superficie de la chapa de acero 1a y similares y reduciendo y eliminando una película de óxido. Después de eso, la chapa de acero 1a se enfría en la zona de enfriamiento. A continuación, la chapa de acero 1a pasa a través de la tobera 6 y luego entra en la caja 7. La chapa de acero 1a se sumerge en el baño 2 de inmersión en caliente en la caja 7. La chapa de acero 1a se apoya en el rodillo sincronizador 8 en la caja 7 y, como resultado, la dirección de transporte se cambia hacia arriba, y la chapa de acero 1a se saca del baño 2 de inmersión en caliente. Como resultado, el metal de depósito fundido se une a la chapa de acero 1a.
- 50
- 55

- Posteriormente, se pulveriza un gas hacia ambas superficies de la chapa de acero 1a mediante la boquilla rociadora 9. Así, se ajusta la cantidad de plancha de inmersión en caliente unida a la chapa de acero 1a. Un método de este tipo en el que la cantidad unida se ajusta mediante el rociado de un gas se denomina método de limpieza con gas. Es
- 60

preferible que la cantidad de metal de depósito fundido unido, incluida la cantidad de metal de depósito fundido en ambas superficies de la chapa de acero 1a, se ajuste dentro de un intervalo de 40 a 200 g/m<sup>2</sup>.

Los ejemplos del gas (gas de limpieza) rociado a la chapa de acero 1a en el método de limpieza con gas pueden incluir aire, nitrógeno, argón, helio y vapor. Estos gases de limpieza se pueden rociar sobre la chapa de acero 1a después del precalentamiento. En la realización, la oxidación superficial y la concentración de Mg en el metal de depósito fundido (oxidación de Mg y aumento de la concentración de Mg en la capa superficial del metal de depósito fundido) se suprimen esencialmente mediante el uso del baño 2 de inmersión en caliente que tiene una composición específica. Por lo tanto, incluso si el gas de limpieza contiene oxígeno o el oxígeno está contenido en un flujo de aire en asociación con el rociado del gas de limpieza, la cantidad de depósito unido (cantidad de metal de depósito fundido unido a la chapa de acero 1a) se puede ajustar sin afectar al efecto de la presente invención.

Un método en el que se ajusta la cantidad de depósito unido no se limita al método de limpieza con gas descrito anteriormente, y se pueden aplicar diversos métodos para controlar la cantidad de depósito unido. Ejemplos del método para controlar la cantidad que no sea el método de limpieza con gas pueden incluir un método de apriete con rodillo, en el que la chapa de acero 1a se hace pasar a través de un par de rodillos dispuestos directamente sobre la superficie del baño 2 de inmersión en caliente, un método en el que el metal de depósito fundido se limpia mediante una plancha de protección que está dispuesta en las proximidades de la chapa de acero 1a extraída del baño 2 de inmersión en caliente, un método de limpieza electromagnético en el que una fuerza que hace que el metal de depósito fundido se adhiera al acero se aplica a la chapa 1a para que se mueva hacia abajo usando una fuerza electromagnética, y un método en el que la cantidad de depósito unido se ajusta usando la caída debido a la gravedad natural sin aplicar una fuerza externa. Se pueden usar en combinación dos o más tipos de estos métodos de ajuste de la cantidad de con depósito unido.

A continuación, la chapa de acero 1a se transporta más hacia arriba más allá de la ubicación de la boquilla rociadora 9, y luego se transporta hacia abajo para girar hacia atrás sosteniendo la chapa de acero 1a mediante dos rodillos transportadores 15. Específicamente, la chapa de acero 1a se transporta sobre una ruta en forma de U invertida. En esta ruta en forma de U invertida, la chapa de acero 1a se enfría mediante enfriamiento por aire, enfriamiento por niebla o similar mediante el dispositivo 10 de enfriamiento. Como resultado, el metal de depósito fundido unido a la superficie de la chapa de acero 1a se solidifica para formar una capa de depósito.

Con el fin de terminar completamente la solidificación del metal de depósito fundido enfriando mediante el dispositivo 10 de enfriamiento, es preferible que el metal de depósito fundido en la chapa de acero 1a sea enfriado por el dispositivo 10 de enfriamiento de modo que la temperatura de la superficie del metal de depósito fundido (o la capa de depósito) sea de 300°C o menos. Por ejemplo, la temperatura de la superficie del metal de depósito fundido se mide con un termómetro de radiación. Para así formar la capa de depósito, es preferible que la velocidad de enfriamiento entre la extracción de la chapa de acero 1a fuera del baño 2 de inmersión en caliente y el enfriamiento de la superficie del metal de depósito fundido sobre la chapa de acero 1a a 300°C estén dentro de un intervalo de 5 a 100°C/s. Para controlar la velocidad de enfriamiento de la chapa de acero 1a, es preferible que el dispositivo 10 de enfriamiento tenga una función de control de temperatura para ajustar la temperatura de la chapa de acero 1a a lo largo de una dirección de transporte y una dirección de la anchura de la chapa. El dispositivo 10 de enfriamiento puede dividirse en una pluralidad de unidades a lo largo de la dirección de transporte de la chapa de acero 1a. En la Figura 1, se proporciona un dispositivo 101 de enfriamiento primario que enfría la chapa de acero 1a en una ruta donde la chapa de acero 1a se transporta hacia arriba más allá de la ubicación de la boquilla rociadora 9, y un dispositivo 102 de enfriamiento secundario que enfría la chapa de acero 1a en el lado aguas abajo del dispositivo 101 de enfriamiento primario. El dispositivo 101 de enfriamiento primario y el dispositivo 102 de enfriamiento secundario pueden dividirse en una pluralidad de unidades. En este caso, por ejemplo, el dispositivo 101 de enfriamiento primario es capaz de enfriar la chapa de acero 1a hasta que la temperatura del metal de depósito fundido alcanza una temperatura de 300°C o menos, y el dispositivo 102 de enfriamiento secundario es capaz de enfriar la chapa de acero 1a de modo que la temperatura a la que se introduce la chapa de acero 1a en el dispositivo 11 de corrección de la forma del templado por laminación sea 100°C o menos.

Durante el proceso de enfriamiento de la chapa de acero 1a, es preferible que la velocidad de enfriamiento de la superficie del metal de depósito fundido, a la que la temperatura de la superficie del metal de depósito fundido en la chapa de acero 1a es de 500°C o superior, sea de 50°C/s o menos. En este caso, se suprime especialmente la deposición de la fase Si-Mg sobre la superficie de la capa de depósito. Por tanto, se suprime la aparición de corrimiento. La razón por la cual la velocidad de enfriamiento en este intervalo de temperatura afecta al comportamiento de deposición de la fase Si-Mg no está necesariamente clara en la actualidad. Sin embargo, cuando la velocidad de enfriamiento en este intervalo de temperatura es alta, aumenta el gradiente de temperatura en la dirección del espesor del metal de depósito fundido. Por tanto, la deposición de la fase Si-Mg se promueve preferiblemente sobre la superficie del metal de depósito fundido en un lado donde la temperatura es más baja. Por consiguiente, se considera que la cantidad de fase Si-Mg depositada sobre la superficie más externa del revestimiento es grande. La velocidad de enfriamiento en este intervalo de temperatura es más preferiblemente de 40°C/s o menos, y particularmente preferiblemente de 35°C/s o menos.

En el dispositivo 11 de corrección de la forma del templado por laminación, la chapa de acero enfriada 1a se somete a un templado por laminación seguido de corrección de forma. La razón de reducción de laminación por templado por

laminación está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,3 a 3%. La razón de alargamiento de la chapa de acero 1a por corrección de forma es preferiblemente del 3% o menos.

Posteriormente, la chapa de acero 1a es bobinada por la bobinadora 12, y la bobina 14 de la chapa de acero 1a es sujeta por esta bobinadora 12.

5 Durante este tratamiento de inmersión en caliente, es preferible que la temperatura del baño 2 de inmersión en caliente en la caja 7 sea superior a la temperatura de inicio de solidificación del baño 2 de inmersión en caliente e igual o inferior a una temperatura superior a la temperatura de inicio de solidificación en 40°C. Es más preferible que la temperatura del baño 2 de inmersión en caliente en la caja 7 sea mayor que la temperatura de inicio de solidificación del baño 2 de inmersión en caliente e igual o menor que una temperatura que sea mayor que la temperatura de inicio de solidificación en 25°C. Cuando el límite superior de la temperatura del baño 2 de inmersión en caliente está así limitado, se requiere un tiempo reducido desde que se saca la chapa de acero 1a del baño 2 de inmersión en caliente hasta la solidificación del metal de depósito fundido unido a la chapa de acero 1a. Como resultado, también se reduce el tiempo en el que el metal de depósito fundido unido a la chapa de acero 1a está en un estado fluido. Por lo tanto, apenas se forman más arrugas en la capa de depósito. Cuando la temperatura del baño 2 de inmersión en caliente es igual o inferior a una temperatura que es superior a la temperatura de inicio de solidificación del baño 2 de inmersión en caliente en 20°C, se suprimen de forma especialmente significativa las arrugas en la capa de depósito.

20 Cuando la chapa de acero 1a se extrae del baño 2 de inmersión en caliente, la chapa de acero 1a puede introducirse en una atmósfera no oxidante o una atmósfera poco oxidante, y la chapa de acero 1a puede someterse al método de limpieza con gas en la atmósfera no oxidante o la atmósfera poco oxidante para ajustar la cantidad de metal de depósito fundido unido. Para lograr esto, es preferible que, como se ilustra en la Figura 2, por ejemplo, se debe rodear una ruta de transporte del material de acero 1 extraído del baño 2 de inmersión en caliente en el lado aguas arriba del baño 2 de inmersión en caliente (ruta de transporte de la chapa de acero hacia arriba desde el baño 2 de inmersión en caliente) mediante un miembro hueco 22 y el interior del miembro hueco 22 se llene con el gas no oxidante tal como gas nitrógeno o gas poco oxidante. El gas no oxidante o el gas poco oxidante se refiere a un gas cuya concentración de oxígeno es menor que la del aire. La concentración de oxígeno del gas no oxidante o del gas poco oxidante es preferiblemente de 1.000 ppm o menos. La atmósfera que se llena con el gas no oxidante o el gas poco oxidante representa una atmósfera no oxidante o una atmósfera poco oxidante, respectivamente. En esta atmósfera, se suprime una reacción de oxidación. La boquilla rociadora 9 está dispuesta dentro de este miembro hueco 22. El miembro hueco 22 está previsto para rodear la ruta de transporte del material de acero 1 desde el interior del baño 2 de inmersión en caliente (la parte superior del baño 2 de inmersión en caliente) sobre el baño 2 de inmersión en caliente. Además, es preferible que un gas pulverizado desde la boquilla rociadora 9 sea también no oxidante, tal como gas nitrógeno o gas poco oxidante. En este caso, dado que la chapa de acero 1a extraída del baño 2 de metal de depósito fundido está expuesta a la atmósfera no oxidante o la atmósfera poco oxidante, se suprime la oxidación del metal de depósito fundido adherido a la chapa de acero 1a, y es bastante poco probable que se forme una película de óxido basada en Mg sobre la capa superficial de este metal de depósito fundido. Por tanto, se suprime aún más la formación de arrugas en la capa de depósito. En lugar de utilizar el miembro hueco 22, una parte o la totalidad del aparato de inmersión en caliente que incluye la ruta de transporte de la chapa de acero 1a puede disponerse en la atmósfera no oxidante o la atmósfera poco oxidante.

40 Es preferible que después del tratamiento de inmersión en caliente, la chapa de acero 1a se someta a un tratamiento de sobreenviejamiento. En este caso, se mejora aún más la trabajabilidad del acero tratado en superficie. El tratamiento de sobreenviejamiento se lleva a cabo manteniendo la chapa de acero 1a dentro de un intervalo de temperatura fijo durante un período de tiempo fijo.

45 La Figura 3 muestra un dispositivo utilizado en el tratamiento de sobreenviejamiento. La Figura 3(a) muestra un calentador, y la Figura 3(b) muestra un contenedor 20 de aislamiento térmico. El calentador está provisto de un dispositivo de transporte para transportar continuamente la chapa de acero 1a después del tratamiento de inmersión en caliente. Este dispositivo de transporte incluye un alimentador 16, una bobinadora 17 y una pluralidad de rodillos de transporte 21 de manera similar al dispositivo de transporte en el aparato de inmersión en caliente. Se proporciona un horno de calentamiento 18, tal como un horno de calentamiento por inducción, en la ruta de transporte de la chapa de acero 1a mediante este dispositivo de transporte. El contenedor 20 de aislamiento térmico no está particularmente limitado, ya que es un contenedor que es capaz de contener una bobina 19 de la chapa de acero 1a en su interior y tiene propiedades de aislamiento térmico. El contenedor 20 de aislamiento térmico puede ser un contenedor grande (cámara de aislamiento térmico).

55 Cuando la chapa de acero 1a se somete al tratamiento de sobreenviejamiento, la bobina 14 de la chapa de acero por inmersión en caliente 1a se lleva en primer lugar desde la bobinadora 12 del aparato de inmersión en caliente mediante una grúa, un carro o similar, y luego es sujeta por el alimentador 16 del calentador. En el calentador, la chapa de acero 1a se desenrolla primero del alimentador 16 y se alimenta continuamente. La chapa de acero 1a se calienta a una temperatura adecuada para el tratamiento de sobreenviejamiento mediante el horno de calentamiento 18, y luego se bobina mediante la bobinadora 17, y la bobina 19 de la chapa de acero 1a es sujeta por esta bobinadora 17.

60 Posteriormente, la bobina 19 de la chapa de acero 1a es transportada desde la bobinadora 17 por una grúa, un carro o similar, y se mantiene en el contenedor 20 de aislamiento térmico. La bobina 19 de la chapa de acero 1a se mantiene

en este contenedor 20 de aislamiento térmico durante un período de tiempo fijo. Por tanto, la chapa de acero 1a se somete al tratamiento de sobrevejecimiento.

Según la presente realización, la capa de depósito formada sobre la superficie de la chapa de acero 1a contiene Mg, y una pequeña cantidad de película de óxido basado en Mg está presente en la superficie de la capa de depósito. Por lo tanto, incluso cuando la capa de depósito se lamina sobre la capa de depósito en una bobina de la chapa de acero 1a durante el tratamiento de sobrevejecimiento, apenas se produce coacción o soldadura entre las capas de depósito. En consecuencia, incluso cuando el tiempo de retención de calor durante el tratamiento de sobrevejecimiento es largo o la temperatura de retención de calor es alta, apenas se produce la coacción y la chapa de acero 1a puede someterse a un tratamiento de sobrevejecimiento suficiente. Como resultado, mejora mucho la manejabilidad de la plancha de acero por inmersión en caliente y mejora la eficiencia del tratamiento de sobrevejecimiento.

En el tratamiento de sobrevejecimiento, es preferible que la temperatura de la chapa de acero 1a después del calentamiento, especialmente por el calentador, esté dentro de un intervalo de 180 a 220°C, es decir, la chapa de acero sea transportada desde el exterior del contenedor de aislamiento térmico al interior del contenedor de aislamiento térmico en un estado en el que la temperatura de la chapa de acero 1a está dentro del intervalo mencionado anteriormente. Es preferible que el tiempo de retención y (h) de la chapa de acero 1a en el contenedor de aislamiento térmico satisfaga la siguiente ecuación (1).

$$5,0 \times 10^{22} \times t^{-10,0} \leq y \leq 7,0 \times 10^{24} \times t^{-10,0} \quad (1)$$

(Siempre que  $150 \leq t \leq 250$ .)

En la ecuación (1), t (°C) representa la temperatura (temperatura de retención) de la chapa de acero 1a en el tiempo de retención y (h), y cuando se varía la temperatura en la chapa de acero 1a, t (°C) es la temperatura más baja.

En la presente realización, el aparato de inmersión en caliente y el calentador son dispositivos separados. Sin embargo, cuando el aparato de inmersión en caliente está provisto de un horno 21 de calentamiento, el aparato de inmersión en caliente también puede funcionar como horno de calentamiento. Estos dispositivos pueden diseñarse o modificarse apropiadamente añadiendo, omitiendo o sustituyendo varios elementos, si fuera necesario. El aparato de inmersión en caliente y el calentador según la realización son adecuados para un caso en el que el material de acero 1 es la chapa de acero 1a. Sin embargo, la configuración del aparato de inmersión en caliente, el calentador y similares pueden diseñarse o modificarse de diversas formas según la forma y similares del material de acero 1. Cuando el material de acero 1 se somete a un pretratamiento de depósito, este pretratamiento de depósito también se puede modificar de diversas maneras según el tipo, la forma y similares del material de acero 1.

El material de acero 1 que se somete al tratamiento de inmersión en caliente o además se somete al tratamiento de sobrevejecimiento se somete a un tratamiento de conversión química sin cromato sobre la capa de depósito. Sobre la capa de tratamiento de conversión química, se forma una película de revestimiento usando una composición de revestimiento. La composición de revestimiento de la presente invención incluye una resina formadora de película de revestimiento (a), un agente de reticulación (b), al menos un tipo de compuesto de vanadio (c) seleccionado del grupo que consiste en vanadatos de metales alcalinotérreos y fosfato de trimagnesio (d). Si fuera necesario, puede contener un aditivo como un componente mejorador de la adherencia o un pigmento extendedor. A la película de revestimiento, se le puede aplicar otro revestimiento como capa superior.

**(Con respecto a la resina formadora de película de revestimiento (a))**

La resina formadora de película de revestimiento (a) utilizada en la composición de revestimiento de la presente invención es una resina termoendurecible. La resina termoendurecible no está particularmente limitada siempre que sea una resina que tenga un grupo funcional capaz de reaccionar con el agente de reticulación (b) descrito a continuación y una capacidad de formación de película de revestimiento. Los ejemplos de las mismas pueden incluir resinas que incluyen una resina epoxi y un producto modificado de las mismas (una resina epoxi modificada con acrílico, etc.); una resina de poliéster y un producto modificado de la misma (una resina de poliéster modificada con uretano, una resina de poliéster modificada con epoxi, una resina de poliéster modificada con silicona, etc.); una resina acrílica y un producto modificado de la misma (una resina acrílica modificada con silicona, etc.); una resina de uretano y un producto modificado de la misma (una resina de uretano modificada con epoxi, etc.); una resina fenólica y un producto modificado de la misma (una resina fenólica modificada con acrílico, una resina fenólica modificada con epoxi, etc.); una resina fenoxi; una resina alquídica y un producto modificado de la misma (una resina alquídica modificada con uretano, una resina alquídica modificada con acrílico, etc.); una resina fluorada; una resina de polifeniléneter; una resina de poliamidaimida; y una resina de polieterimida. Se puede usar un tipo de resina solo, o se pueden usar dos o más tipos de la misma en combinación.

Entre estas, una resina termoendurecible, tal como una resina epoxi, una resina de poliéster, o un producto modificado de las mismas, puede usarse como resina formadora de película de revestimiento (a) desde el punto de vista de la trabajabilidad por flexión de la película de revestimiento obtenida y el equilibrio de resistencia a la humedad, resistencia a la corrosión y resistencia a la intemperie de la película de revestimiento. Puede usarse uno o más tipos seleccionados de las resinas descritas anteriormente. Es preferible que uno o más tipos seleccionados de una resina epoxi que

contenga un grupo hidroxilo, una resina de poliéster que contenga un grupo hidroxilo y productos modificados de estas que contengan un grupo hidroxilo se utilicen como resina termoendurecible. Cuando la resina epoxi, la resina de poliéster y los productos modificados de las mismas tienen un grupo hidroxilo, se pueden seleccionar varios tipos de aminorresina o varios tipos de compuesto de isocianato como agente de reticulación (b). Esto es particularmente preferible ya que se pueden conferir diversas propiedades físicas a la película de revestimiento seleccionando el agente de reticulación (b) que tiene las propiedades deseadas de diversos agentes de reticulación (b).

El peso molecular promedio en número (Mn) de la resina epoxi que contiene grupos hidroxilo mencionada anteriormente (que incluye un producto modificado de la resina epoxi que contiene grupos hidroxilo) es preferiblemente de 1.400 a 15.000, más preferiblemente de 2.000 a 10.000 y particularmente preferiblemente de 2.000 a 4.000. La temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina epoxi que contiene grupos hidroxilo mencionada anteriormente es preferiblemente de 60 a 120°C y, más preferiblemente, de 60 a 85°C. El peso molecular promedio en número (Mn) de la resina de poliéster que contiene un grupo hidroxilo mencionada anteriormente (que incluye un producto modificado de la resina de poliéster que contiene un grupo hidroxilo) es preferiblemente de 1.800 a 40.000, más preferiblemente de 2.000 a 30.000 y particularmente preferiblemente de 10.000 a 20.000. La temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina de poliéster que contiene un grupo hidroxilo mencionada anteriormente es preferiblemente de 0 a 80°C y, más preferiblemente, de 10 a 40°C. Cuando el peso molecular promedio en número (Mn) de la resina epoxi que contiene grupos hidroxilo y/o la resina de poliéster que contiene un grupo hidroxilo usada está dentro del intervalo mencionado anteriormente, se produce suficientemente una reacción de reticulación con el agente de reticulación (b) descrito a continuación, por lo que la resistencia a la humedad de la película de revestimiento se vuelve suficiente. Además, como resultado, se puede garantizar la resistencia a la corrosión. Además, la composición de revestimiento obtenida es apropiadamente viscosa y se mejora la propiedad de manipulación. Además, es apropiada la elución del compuesto de vanadio y fosfato de trimagnesio contenidos en la película de revestimiento, y la resistencia a la corrosión en condiciones ambiente ácidas es favorable. Por tanto, esto es preferible. Cuando la temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina epoxi que contiene grupos hidroxilo y/o la resina de poliéster que contiene un grupo hidroxilo usada está dentro del intervalo mencionado anteriormente, la permeabilidad a la humedad de la película de revestimiento no aumenta excesivamente, la resistencia a la humedad del revestimiento la película es suficiente y la resistencia a la corrosión es favorable.

Ejemplos de la resina epoxi que contiene grupos hidroxilo mencionada anteriormente (incluido un producto modificado de la resina epoxi que contiene grupos hidroxilo) pueden incluir el producto denominado "JER1004", "JER1007", "E1255HX30" (esqueleto de bisfenol A) e "YX8100BH30" disponibles de Mitsubishi Chemical Corporation (en la presente memoria "JER" es una marca registrada). Ejemplos de la resina de poliéster que contiene un grupo hidroxilo (incluido un producto modificado de la resina de poliéster que contiene un grupo hidroxilo) pueden incluir el producto denominado "BECKOLITE 47-335" disponible en DIC Corporation, el producto denominado "VYLON 220", "VYLON UR3500", "VYLON UR5537" y "VYLON UR8300" disponibles de Toyobo Co., Ltd. (en la presente memoria, "VYLON" es una marca registrada).

El peso molecular promedio en número (Mn) usado en la presente memoria es un valor calculado a partir de un cromatograma medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) basándose en el peso molecular de un patrón de poliestireno. La temperatura de transición vítrea (Tg) utilizada en la presente memoria es un valor medido por un dispositivo de análisis térmico (nombre del producto "TMA100/SSC5020" fabricado por Seiko Instruments Inc.).

El contenido de la resina formadora de película de revestimiento (a) en la composición de revestimiento de la presente invención en el contenido de sólidos total es normalmente del 10 al 80% en masa, y preferiblemente del 20 al 70% en masa. Cuando el contenido es del 10% en masa o más, la trabajabilidad por flexión, la trabajabilidad del revestimiento y la resistencia de la película de revestimiento son favorables. Cuando el contenido de resina formadora de película de revestimiento (a) es del 80% en masa o menos, se puede obtener suficiente resistencia a la corrosión.

Como resina distinta de la resina formadora de película de revestimiento (a), la composición de revestimiento de la presente invención puede contener una resina termoplástica (j). Los ejemplos de resina termoplástica (j) pueden incluir una resina olefínica clorada tal como polietileno clorado y polipropileno clorado; un homopolímero o un copolímero que incluye cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno o similares como componente monomérico; una resina de celulosa; una resina de acetal; una resina alquídica; una resina basada en caucho clorado; una resina de polipropileno modificado (una resina de polipropileno modificado con anhídrido de ácido, etc.); y una resina fluorada (por ejemplo, una resina de fluoruro de vinilideno, una resina de fluoruro de vinilo, un copolímero de olefina fluorada con éter vinílico y un copolímero de olefina fluorada con éster vinílico). Se puede usar un tipo de resina termoplástica (j) solo, o se pueden usar dos o más tipos de los mismos en combinación. Cuando las resinas termoplásticas (j) se usan en combinación, las propiedades físicas de la película de revestimiento se pueden preparar en las propiedades deseadas.

#### 55 (Con respecto al agente de reticulación (b))

El agente de reticulación (b) se hace reaccionar con la resina termoendurecible para formar una película de revestimiento curada. Los ejemplos del agente de reticulación (b) pueden incluir un compuesto de poliisocianato bloqueado (f) en el que un grupo isocianato de un compuesto de poliisocianato está bloqueado con un compuesto que contiene hidrógeno activo, una amino resina (g) y una resina fenólica. Entre estos, es preferible que se use uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en el compuesto de poliisocianato bloqueado (f) y la amino resina (g) que

tiene uno o más grupos metilol o grupos imino como promedio en una molécula.

Como el compuesto de poliisocianato mencionado anteriormente y un compuesto de poliisocianato que constituye el compuesto de poliisocianato bloqueado (f) mencionado anteriormente no están particularmente limitados, se puede usar un compuesto de poliisocianato conocido convencionalmente. Ejemplos de los mismos pueden incluir 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilen diisocianato, 1,12-dodecametilen diisocianato, ciclohexano-1,3 o 1,4-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (también conocido como diisocianato de isoforona; IPDI), dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato (también conocido como MDI hidrogenado), 2- o 4-isocianatociclohexil-2'-isocianatociclohexil metano, 1,3- o 1,4- bis-(isocianatometil)-ciclohexano, bis-(4-isocianato-3-metilciclohexil)metano, 1,3- o 1,4- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -tetrametilxililil diisocianato, 2,4- o 2,6-disocianatotolueno, 2,2'-, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-naftaleno diisocianato, p- o m-fenilil diisocianato, xileno diisocianato y difenil-4,4'-diisocianato. Además, se puede usar un polímero cíclico (tipo isocianurato), un producto isocianurato-biuret (tipo biuret) o un tipo de aducto de cada diisocianato. Se puede usar un tipo de compuesto de poliisocianato solo, o se pueden usar dos o más tipos del mismo en combinación. Un compuesto de poliisocianato de tipo isocianurato es uno que se usa preferiblemente en la presente invención.

En particular, como compuesto de poliisocianato, se usa preferiblemente un compuesto de poliisocianato aromático que contiene uno o más grupos funcionales aromáticos en una molécula. Cuando se usa el compuesto de poliisocianato aromático, se puede mejorar la resistencia a la humedad de la película de revestimiento y se puede mejorar la resistencia de la película de revestimiento. Los ejemplos del compuesto de poliisocianato aromático usado preferiblemente pueden incluir 2,4- o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,2'-, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), diisocianato de xileno (XDI) y diisocianato de naftaleno (NDI).

La razón del contenido de grupos isocianato del compuesto de poliisocianato que constituye el compuesto de poliisocianato bloqueado (f) medida según JIS K 7301-1995 es habitualmente del 3 al 20%, y preferiblemente del 5 al 15% en el contenido sólido del compuesto de poliisocianato. Es preferible que la razón del contenido de grupos isocianato sea igual o superior al límite inferior del intervalo preferible mencionado anteriormente, ya que la capacidad de curado de la película de revestimiento es suficiente. Es preferible que la razón de contenido de grupos isocianato sea igual o menor que el límite superior del intervalo preferible mencionado anteriormente, ya que la densidad de reticulación de la película de revestimiento obtenida es apropiada y la resistencia a la corrosión es favorable.

Ejemplos del compuesto que contiene hidrógeno activo (agente de bloqueo) usado en el compuesto de poliisocianato bloqueado (f) mencionado anteriormente pueden incluir, pero sin que ello pretenda ser particularmente limitante, compuestos que tienen un grupo -OH (alcoholes, fenoles, etc.), un grupo =N-OH (oximas), o un grupo =N-H (aminas, amidas, imidas, lactamas, etc.), compuestos que tienen un grupo -CH<sub>2</sub>- (grupo metileno activo) y azoles. Ejemplos de los mismos pueden incluir fenol, cresol, xilenol,  $\epsilon$ -caprolactama,  $\sigma$ -valerolactama,  $\gamma$ -butirolactama, metanol, etanol, alcohol n-, i- o t-butílico, éter monoetilico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, alcohol bencílico, formamidoxima, acetaldoxima, acetoxima, metil etil cetoxima, diacetil monooxima, benzofenona oxima, ciclohexano oxima, dimetil malonato, acetoacetato de etilo, acetilacetona y pirazol. Puede usarse solo un tipo de compuesto que contiene hidrógeno activo, o pueden usarse dos o más tipos del mismo en combinación.

La temperatura de disociación térmica del compuesto de poliisocianato bloqueado (f) depende del tipo de compuesto de poliisocianato que constituye el compuesto de poliisocianato bloqueado (f) y el compuesto que contiene hidrógeno activo, la presencia o ausencia de un catalizador y la cantidad de catalizador. En la presente invención, se usa preferiblemente el compuesto de poliisocianato bloqueado (f) en el que la temperatura de disociación térmica (en ausencia de un catalizador) es de 120 a 180°C. Cuando se usa el compuesto de poliisocianato bloqueado (f) que muestra una temperatura de disociación dentro de este intervalo, se puede mejorar la estabilidad del revestimiento y la reactividad de reticulación con la resina formadora de película de revestimiento (a) es excelente. Por tanto, se puede obtener una película de revestimiento que tenga una resistencia a la humedad favorable. Los ejemplos del compuesto de poliisocianato bloqueado (f) que tiene una temperatura de disociación de 120 a 180°C pueden incluir el producto denominado "Desmodur BL3175" y "DESMOTHERM 2170" disponible en Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. (en la presente memoria, "Desmodur" y "Desmodur" y "DESMOTHERM" son marcas registradas).

Ejemplos de la amino resina (g) mencionada anteriormente pueden incluir una resina de melamina y una resina de urea. Entre estas, se usa preferiblemente una resina de melamina. La "resina de melamina" significa una resina termoendurecible obtenida generalmente por síntesis de melamina y aldehído, y tiene tres grupos funcionales reactivos -NX<sup>1</sup>X<sup>2</sup> en una molécula de núcleo de triazina. Los ejemplos de resina de melamina pueden incluir cuatro tipos que incluyen una resina de melamina de tipo alquilo completa que contiene -N-(CH<sub>2</sub>OR)<sub>2</sub> [en donde R es un grupo alquilo, lo mismo se aplica en lo sucesivo en la presente memoria] como el grupo funcional reactivo; una resina de melamina de tipo grupo metilol que contiene -N-(CH<sub>2</sub>OR)(CH<sub>2</sub>OH) como grupo funcional reactivo; una resina de melamina de tipo grupo imino que contiene -N-(CH<sub>2</sub>OR)(H) como grupo funcional reactivo; y una resina de melamina de tipo grupo metilol/imino que contiene -N-(CH<sub>2</sub>OR)(CH<sub>2</sub>OH) y -N-(CH<sub>2</sub>OR)(H) o -N-(CH<sub>2</sub>OH)(H) como grupo funcional reactivo.

En la presente invención, es preferible que entre las resinas de melamina mencionadas anteriormente, una resina de melamina que tenga uno o más grupos metilol o grupos imino como promedio con respecto a un núcleo de triazina (en lo sucesivo, resina de melamina (g1)), es decir, se puede utilizar una resina de melamina de tipo grupo metilol, de

tipo grupo imino o de tipo grupo metilol/imino, o una mezcla de los mismos. La resina de melamina (g1) tiene una excelente reactividad de reticulación con la resina formadora de película de revestimiento (a) incluso en ausencia de un catalizador, y puede obtenerse una película de revestimiento que tiene una resistencia a la humedad favorable. Los ejemplos de la resina de melamina (g1) pueden incluir el producto denominado "MYCOAT 715" disponible en Nihon Cytec Industries Inc.

El contenido del agente de reticulación (b) en la composición de revestimiento de la presente invención es preferiblemente del 10 al 80% en masa y, más preferiblemente, del 20 al 70% en masa, en términos de contenido de sólidos, con respecto al 100% en masa del contenido sólido de la resina formadora de película de revestimiento (a). Cuando el contenido (en términos de contenido sólido) del agente de reticulación (b) es del 10% en masa o más con respecto al 100% en masa del contenido sólido de la resina formadora de película de revestimiento (a), la reacción de reticulación con la resina formadora de película de revestimiento (a) avanza suficientemente, la permeabilidad a la humedad de la película de revestimiento es apropiada, la resistencia a la humedad de la película de revestimiento es favorable y la resistencia a la corrosión es favorable. Cuando el contenido (en términos de contenido sólido) del agente de reticulación (b) es del 80% en masa o menos con respecto al 100% en masa del contenido sólido de la resina formadora de película de revestimiento (a), la elución de un pigmento anticorrosivo en la película de revestimiento es suficiente y la resistencia a la corrosión es favorable.

#### **(Con respecto al compuesto de vanadio (c))**

El compuesto de vanadio (c) como pigmento anticorrosivo es al menos un tipo de vanadato metálico seleccionado del grupo que consiste en un vanadato de metal alcalinotérreo y un vanadato de magnesio. El compuesto de vanadio (c) tiene una conductividad eléctrica específica. Específicamente, la conductividad eléctrica de una disolución acuosa al 1% en masa del mismo a una temperatura de 25°C es de 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Cuando se usa el compuesto de vanadio (c) que tiene una conductividad eléctrica dentro de este intervalo en una cantidad predeterminada, se puede obtener una película de revestimiento que tiene una resistencia a la corrosión y a la humedad mejoradas. El compuesto de vanadio (c) que tiene una conductividad eléctrica dentro de este intervalo presente una solubilidad apropiada. Por lo tanto, se puede prevenir eficazmente la corrosión no solo de una superficie revestida, sino también de una superficie final de una sustancia que se va a revestir (chapa de acero, etc.). Cuando la conductividad eléctrica es inferior a 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , se reduce la elución del compuesto de vanadio de la película de revestimiento a la sustancia que se va a revestir (chapa de acero, etc.) y, como resultado, se reduce la resistencia a la corrosión. Cuando la conductividad eléctrica es superior a 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , la permeabilidad a la humedad de la película de revestimiento aumenta excesivamente (el agua penetra fácilmente en la película de revestimiento). Por tanto, se reduce la resistencia a la humedad de la película de revestimiento y, como resultado, también se reduce la resistencia a la corrosión. La conductividad eléctrica de una disolución acuosa al 1% en masa del compuesto de vanadio (c) es preferiblemente de 200 a 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . La valencia del vanadio en el vanadato metálico es cualquiera de 3, 4 y 5, y el ácido vanádico incluye cualquier ácido vanádico condensado tal como ácido ortovanádico, ácido metavanádico y ácido pirovanádico. Es preferible que el vanadato de metal alcalinotérreo sea vanadato de calcio.

La "disolución acuosa al 1% en masa" utilizada en la presente memoria representa una disolución obtenida añadiendo 1 g de muestra (por ejemplo, el compuesto de vanadio (c)) a 99 g de agua de intercambio iónico y agitando la mezcla a temperatura ambiente durante 4 horas. Cuando la solubilidad de la muestra añadida en agua es inferior al 1% en masa, es posible que la muestra añadida no se disuelva completamente en agua de intercambio iónico. La conductividad eléctrica descrita anteriormente es un valor de conductividad eléctrica de una disolución acuosa al 1% en masa a una temperatura de 25°C medida por un medidor de conductividad eléctrica (por ejemplo, "CM-30ET" fabricado por DKK-Toa Corporation).

El pH de la disolución acuosa al 1% en masa del vanadato de calcio mencionado anteriormente es preferiblemente de 6,5 a 11,0 y, más preferiblemente, de 7,0 a 10,0. Cuando el pH está dentro de este intervalo, la resistencia a la corrosión del acero tratado en superficie de la presente invención puede mejorarse significativamente. Cuando el pH de una disolución acuosa al 1% en masa de vanadato de calcio está fuera del intervalo mencionado anteriormente, puede producirse fácilmente la corrosión del material base de hierro, zinc, aluminio o similares.

La "disolución acuosa al 1% en masa" utilizada en la presente memoria tiene el mismo significado que el descrito anteriormente. El pH descrito anteriormente es un valor obtenido midiendo el pH de una disolución acuosa al 1% en masa mediante un medidor de pH ("F-54" fabricado por Horiba Ltd.).

En la presente invención, el contenido del compuesto de vanadio (c) mencionado anteriormente es más de 50% en masa y 150% en masa o menos, y preferiblemente de 60 a 100% en masa, con respecto al 100% en masa de un contenido total de sólidos de la resina formadora de película de revestimiento (a) y un contenido de sólidos del agente de reticulación (b) que se describirá más adelante. Cuando el contenido del compuesto de vanadio (c) es de 50% en masa o menos con respecto al 100% en masa del contenido total de sólidos de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b), la elución del compuesto de vanadio (c) de la película de revestimiento al material de acero 1 se reduce y, como resultado, se reduce la resistencia a la corrosión. Cuando el contenido del compuesto de vanadio (c) es superior a 150% en masa, la permeabilidad a la humedad de la película de revestimiento aumenta excesivamente, por lo que el agua penetra fácilmente en la película de revestimiento. Por tanto, se reduce la resistencia a la humedad de la película de revestimiento. Con la reducción de la resistencia a la humedad, también se

reduce la resistencia a la corrosión. Por tanto, en la presente invención, cuando la razón del compuesto de vanadio específico (c) como pigmento anticorrosivo al contenido sólido de resina compuesto por la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b) se ajusta dentro de un intervalo apropiado, se pueden lograr en gran medida tanto la resistencia a la humedad como la resistencia a la corrosión.

- 5 Un método para preparar el compuesto de vanadio usado en la presente invención no está particularmente limitado y se puede usar cualquier método. Por ejemplo, cuando el compuesto de vanadio (c) es vanadato de calcio, el vanadato de calcio se puede obtener mezclando un compuesto de calcio, vanadato y/o pentóxido de vanadio en agua para hacerlos reaccionar. Un sólido (normalmente, un sólido blanco) obtenido por la reacción puede someterse a un tratamiento de lavado con agua, deshidratación, secado y pulverización, si fuera necesario.
- 10 Los ejemplos del compuesto de calcio para la preparación de vanadato de calcio pueden incluir carbonato de calcio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, cloruro de calcio, nitrato de calcio, acetato de calcio y sulfato de calcio. Además, también se usa adecuadamente un compuesto de calcio de ácido orgánico tal como formiato de calcio. Los ejemplos de vanadato pueden incluir, pero sin que ello pretenda ser limitante, vanadato de potasio, vanadato de sodio y vanadato de amonio.
- 15 Cuando el compuesto de calcio se hace reaccionar con vanadato para preparar vanadato de calcio, se puede obtener vanadato de calcio que presenta la conductividad eléctrica deseada ajustando la razón de uso del compuesto de calcio, el vanadato y/o pentóxido de vanadio. Cuando la conductividad eléctrica se ajusta dentro del intervalo mencionado anteriormente, se pueden mezclar uniformemente dos o más tipos de vanadatos de calcio que presentan diferentes conductividades eléctricas.
- 20 Cuando el compuesto de vanadio (c) es vanadato de magnesio, se puede obtener vanadato de magnesio mezclando un compuesto de magnesio, vanadato y/o pentóxido de vanadio en agua para hacerlos reaccionar de una manera similar. Un sólido (normalmente, un sólido blanco) obtenido por la reacción puede someterse a un tratamiento de lavado con agua, deshidratación, secado y pulverización, si fuera necesario.

25 Los ejemplos del compuesto de magnesio para la preparación de vanadato de magnesio pueden incluir carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, cloruro de magnesio, nitrato de magnesio, acetato de magnesio y sulfato de magnesio. Además, también se usa adecuadamente un compuesto de magnesio de un ácido orgánico tal como formiato de magnesio. Los ejemplos del vanadato pueden incluir, pero sin que ello pretenda ser limitante, vanadato de potasio, vanadato de sodio y vanadato de amonio.

30 De manera similar, cuando el compuesto de magnesio se hace reaccionar con el vanadato y/o el pentóxido de vanadio para preparar vanadato de magnesio, se puede obtener vanadato de magnesio que presenta la conductividad eléctrica deseada ajustando la razón de uso del compuesto de magnesio, el vanadato y/o pentóxido de vanadio. Para ajustar la conductividad eléctrica dentro del intervalo mencionado anteriormente, se pueden mezclar uniformemente dos o más tipos de vanadatos de magnesio que presentan diferentes conductividades eléctricas.

#### **(Con respecto al fosfato de trimagnesio (d))**

35 El fosfato de trimagnesio (d) está disponible en el mercado como un octahidrato compuesto generalmente de " $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ". El fosfato de trimagnesio (d) tiene una alta capacidad tamponadora de pH en una región ácida. Como se muestra en la Figura 4, por ejemplo, la capacidad tamponadora de pH en la región ácida durante el uso del fosfato de trimagnesio (d) con el compuesto de vanadio (c) mencionado anteriormente es especialmente más alta que durante el uso de solo el compuesto de vanadio (c) mencionado anteriormente. Por lo tanto, el uso del fosfato de trimagnesio (d) con el compuesto de vanadio (c) mencionado anteriormente ejerce un efecto de mejora de la resistencia a la corrosión de la película de revestimiento en condiciones de ambiente ácidas. En la presente memoria, la Figura 4 muestra las acciones tamponadoras del pH de la disolución acuosa de 0,7% en masa de vanadato de calcio como compuesto de vanadio (c) y 0,3% en masa de fosfato de trimagnesio (d), y la disolución acuosa de 1,0% en masa de vanadato de calcio como el compuesto de vanadio (c) en la región ácida. Un método experimental para la acción tamponadora del pH mostrado en la Figura 4 es el siguiente.

40

45

#### **[Método experimental]:**

1. El pH inicial de la disolución acuosa se ajusta con ácido clorhídrico o hidróxido de sodio.
  2. A la disolución acuosa que tiene el pH inicial ajustado, se le añade un 1% en masa de pigmento anticorrosivo y se agita.
  3. El pH de la disolución acuosa al 1% en masa del pigmento anticorrosivo preparado en el punto 2 mencionado anteriormente se mide después de 24 horas.
- 50

55 Cuando el pigmento anticorrosivo en el que el pH 24 horas después de la preparación de la disolución acuosa está dentro de un intervalo de 6,5 a 11, mostrado por una línea de puntos de trazos largos en la Figura 4, se obtiene una película de revestimiento que presenta una alta resistencia a la corrosión en el caso de una chapa de acero laminada en frío o una chapa de acero con depósito que incluye zinc o aluminio. Por lo tanto, cuando se usa el fosfato de trimagnesio con vanadato de calcio, la acción tamponadora en la región ácida donde el pH es cercano a 3 es alta, en

comparación con el uso de solo vanadato de calcio, como se muestra en la Figura 4. Por consiguiente, se supone que se mejora la resistencia a la corrosión de una chapa de acero revestida que tiene una película de revestimiento formada usando una composición de película de revestimiento que contiene vanadato de calcio y fosfato de trimagnesio en el ambiente ácido.

- 5 Cuando se utiliza el octahidrato mencionado anteriormente, el contenido de fosfato de trimagnesio (d), que se convierte en base a la masa de " $Mg_3(PO_4)_2$ ", es del 1 al 150% en masa con respecto al 100% del contenido total de sólidos de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el contenido de sólidos del agente de reticulación (b).

10 Cuando el contenido es inferior al 1% en masa, se reduce la elución del fosfato de trimagnesio (d) de la película de revestimiento al acero 1. Como resultado, se reduce la capacidad amortiguadora del pH y se reduce la resistencia a la corrosión en condiciones ambiente ácidas. Cuando el contenido de fosfato de trimagnesio (d) es superior al 150% en masa, la permeabilidad a la humedad de la película de revestimiento aumenta excesivamente, por lo que el agua penetra fácilmente en la película de revestimiento. Por tanto, se reduce la resistencia a la humedad de la película de revestimiento. Con la reducción de la resistencia a la humedad, también se reduce la resistencia a la corrosión en condiciones ambiente ácidas.

15 En la presente invención, el fosfato de trimagnesio (d) se usa considerando la capacidad tamponadora del pH en la región ácida. El fosfato tricálcico, que es el fosfato de metal tri-alcalinotérrico, tiene una cantidad reducida de elución de la película de revestimiento al material de acero 1 en comparación con el fosfato de trimagnesio. Por tanto, cuando se añade fosfato tricálcico en la misma cantidad que el fosfato de trimagnesio, la capacidad tamponadora del pH en la región ácida es insuficiente. Como resultado, se reduce la resistencia a la corrosión en condiciones ambiente ácidas. En el caso de fosfato de trilitio y fosfato trisódico, que son el fosfato de metal trialcalino, la permeabilidad a la humedad de la película de revestimiento aumenta excesivamente, por lo que el agua penetra fácilmente en la película de revestimiento. Por tanto, se reduce la resistencia a la humedad de la película de revestimiento. Con la reducción de la resistencia a la humedad, también se reduce la resistencia a la corrosión. Del fosfato de magnesio, el "fosfato de trimagnesio" en el que el pH en una disolución acuosa es alcalino tiene una alta acción tamponadora de pH en la región ácida en comparación con el fosfato de monomagnesio ( $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) y fosfato de dimagnesio ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ). Se mejora la resistencia a la corrosión del material de acero 1 que tiene una película de revestimiento formada usando una composición de revestimiento que contiene fosfato de trimagnesio en las condiciones ambiente ácidas.

20 El contenido total de fosfato de trimagnesio (d) y el compuesto de vanadio (c), que es el total de la masa del compuesto de vanadio (c) y la masa de " $Mg_3(PO_4)_2$  del fosfato de trimagnesio (d)", es del 51 al 210% en masa con respecto al 100% en masa del contenido total de sólidos de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el contenido de sólidos del agente de reticulación (b). Cuando el contenido total de fosfato de trimagnesio (d) y el compuesto de vanadio (c) está dentro del intervalo mencionado anteriormente, el compuesto de vanadio (c) y el fosfato de trimagnesio (d) se eluyen en cantidades apropiadas de la película de revestimiento en el material de acero 1. Por lo tanto, se mantiene la resistencia a la corrosión y también se mantiene la resistencia a la humedad de la película de revestimiento.

35 La razón en masa del compuesto de vanadio (c) al fosfato de trimagnesio (d) es de 60:150 a 150:1, preferiblemente de 60:50 a 150:50 y, más preferiblemente, de 60:25 con el fosfato de trimagnesio (d) transformado en " $Mg_3(PO_4)_2$ ". Cuando la razón en masa del compuesto de vanadio (c) al fosfato de trimagnesio (d) con el fosfato de trimagnesio (d) transformado en " $Mg_3(PO_4)_2$ " es de 60:150 a 150:1, tanto la resistencia a la corrosión en condiciones ácidas como la resistencia a la corrosión en las condiciones neutras habituales pueden ser favorables.

40 **(Con respecto al componente mejorador de la adherencia)**

La composición de revestimiento de la presente invención puede contener, además, el componente mejorador de la adherencia que es al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en un agente de acoplamiento basado en silano, un agente de acoplamiento basado en titanio y un agente de acoplamiento basado en zirconio. Cuando se añade el componente mejorador de la adherencia, se puede mejorar la adherencia a la sustancia que se va a revestir y se puede mejorar aún más la resistencia a la humedad de la película de revestimiento.

45 El componente mejorador de la adherencia mencionado anteriormente no está particularmente limitado, y se puede usar un componente mejorador de la adherencia conocido convencionalmente. Los ejemplos específicos de componentes mejoradores de la adherencia usados de manera adecuada pueden incluir un agente de acoplamiento basado en silano tal como el producto denominado "DOW CORNING TORAY Z-6011" y "DOW CORNING TORAY Z-6040" disponible en Dow Corning Toray Co., Ltd. (en la presente memoria "DOW CORNING" es una marca registrada); un agente de acoplamiento basado en titanio tal como el producto denominado "ORGATIX TC-401" y "ORGATIX TC-750" disponible en Matsumoto Fine Chemical Co., Ltd.; y un agente de acoplamiento basado en zirconio tal como el producto denominado "ORGATIX ZC-580" y "ORGATIX ZC-700" disponible en Matsumoto Fine Chemical Co., Ltd. Entre estos, se usa preferiblemente un agente de acoplamiento basado en silano.

55 El contenido del componente mejorador de la adherencia es preferiblemente del 0,1 al 20% en masa con respecto al 100% en masa del contenido de sólidos total de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b). Cuando el contenido del componente mejorador de la adherencia es 0,1% en masa o más, se obtiene un efecto de mejora de la resistencia a la humedad. Cuando el contenido del componente mejorador de la adherencia es

del 20% en masa o menos, la estabilidad durante el almacenamiento de la composición de revestimiento es favorable.

**(Respecto al pigmento extendedor)**

5 La composición de revestimiento de la presente invención puede contener, además, el pigmento extendedor tal como carbonato de calcio, sulfato de bario, arcilla, talco, mica, sílice, alúmina y bentonita. Cuando se añade el pigmento extendedor, se puede mejorar la resistencia de la película de revestimiento y se forman irregularidades en la superficie de la película de revestimiento para mejorar la adherencia a la película de revestimiento superior. Por estas razones, la resistencia a la humedad es favorable. El contenido del pigmento extendedor es preferiblemente del 1 al 40% en masa con respecto al 100% en masa del contenido de sólidos total de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b). Cuando el contenido del pigmento extendedor es del 1% en masa o más, se obtiene el efecto de mejorar la resistencia a la humedad. Cuando el contenido del pigmento extendedor es del 40% en masa o menos, la permeabilidad a la humedad de la película de revestimiento es apropiada, por lo que la resistencia a la humedad de la película de revestimiento es favorable y la resistencia a la corrosión es favorable.

**(Con respecto al catalizador de curado)**

15 Cuando se usa el compuesto de poliisocianato bloqueado (f) y/o el compuesto de poliisocianato como agente de reticulación (b), la composición de revestimiento de la presente invención puede contener un catalizador de curado. Los ejemplos del catalizador de curado pueden incluir un catalizador de estaño, un catalizador de amina y un catalizador de plomo. Entre estos, se usa preferiblemente un compuesto de organoestaño. Como compuesto de organoestaño, por ejemplo, se pueden usar dilaurato de dibutilestaño (DBTL), óxido de dibutilestaño, tetra-n-butil-1,3-diacetoxiestanoxano o similares.

20 De manera similar, cuando se usa la resina de melamina (g1) como agente de reticulación (b), la composición de revestimiento de la presente invención puede contener el catalizador de curado. Los ejemplos del catalizador de curado usado en este caso pueden incluir catalizadores ácidos tales como un ácido carboxílico y un ácido sulfónico. Entre estos, se usa preferiblemente ácido dodecilbencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o similares.

25 El contenido del catalizador de curado mencionado anteriormente es normalmente de 0,1 a 10% en masa, y preferiblemente de 0,1 a 1% en masa con respecto al 100% en masa del contenido total de sólidos de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b). Cuando el contenido de catalizador de curado es de 0,1 a 10% en masa, la estabilidad durante el almacenamiento de la composición de revestimiento es favorable.

**(Respecto a otros aditivos)**

30 La composición de revestimiento de la presente invención puede contener otros aditivos además de los componentes mencionados anteriormente, si fuera necesario. Los ejemplos de los otros aditivos pueden incluir un pigmento anticorrosivo distinto del compuesto de vanadio (c) mencionado anteriormente; un pigmento extendedor distinto de los pigmentos extendedores mencionados anteriormente; un colorante tal como un pigmento de color y un tinte; un pigmento brillante; un disolvente; un absorbente de rayos ultravioleta (un absorbente de rayos ultravioleta basado en benzofenona, etc.); un antioxidante (antioxidantes fenólicos, basados en sulfuros y basados en aminas impedidas, etc.); un plastificante; un agente de ajuste de superficie (silicona, polímero orgánico, etc.); un inhibidor del corrimiento; un espesante; un lubricante tal como cera; un dispersante de pigmentos; un agente humectante de pigmentos; un agente nivelador; un agente de separación anti-color; un inhibidor de la precipitación; un agente antiespumante; un conservante; un agente anticongelante; un emulsionante; un fungicida; un agente antimicrobiano; y un estabilizador. Puede usarse un tipo de aditivo solo, o pueden usarse dos o más tipos del mismo en combinación.

40 Como pigmento anticorrosivo distinto del compuesto de vanadio (c) mencionado anteriormente, se puede utilizar un pigmento anticorrosivo libre de cromo. Ejemplos del mismo pueden incluir pentóxido de vanadio, un pigmento de molibdato (molibdato de zinc, molibdato de estroncio, etc.), un pigmento de fosfomolibdato (pigmento basado en fosfomolibdato de aluminio, etc.), un pigmento basado en sílice cálcica, un pigmento anticorrosivo basado en fosfato tal como tripolifosfato y un pigmento anticorrosivo libre de cromo tal como un pigmento basado en silicato. Se puede usar un tipo de pigmento anticorrosivo solo, o se pueden usar dos o más tipos del mismo en combinación. Dado que la composición de revestimiento de la presente invención contiene una cantidad predeterminada del compuesto de vanadio (c) que tiene una conductividad eléctrica y un pH predeterminados, la composición de revestimiento presenta una resistencia a la corrosión suficientemente alta. Si fuera necesario, el pigmento anticorrosivo distinto del compuesto de vanadio (c) como se ha descrito anteriormente puede usarse dentro de un intervalo en el que la resistencia a la humedad, la resistencia a la corrosión y la resistencia química de la película de revestimiento obtenida no se vean perjudicadas.

55 Los ejemplos del pigmento de color mencionado anteriormente pueden incluir un pigmento de color inorgánico tal como dióxido de titanio, negro de carbono, grafito, óxido de hierro y polvo de carbón; un pigmento de color orgánico tal como azul ftalocianina, verde ftalocianina, quinacridona, perileno, antrapirimidina, violeta carbazol, antrapiridina, naranja azo, amarillo flavantrona, amarillo isoindolina, amarillo azo, azul indantrona, rojo dibromantantona, rojo perileno, rojo azo y antrarantrona; y polvo de aluminio, polvo de alúmina, polvo de bronce, polvo de cobre, polvo de estaño, polvo de zinc, polvo de fosforo y partículas finas de titanio. Se puede usar un tipo de pigmento de color solo, o se pueden usar dos o más tipos de los mismos en combinación.

Los ejemplos del pigmento brillante mencionado anteriormente pueden incluir lámina de alúmina, lámina de bronce, lámina de estaño, lámina de oro, lámina de plata, lámina de metal de titanio, lámina de acero inoxidable, lámina de aleación tal como lámina de níquel-cobre y un pigmento de lámina tal como lámina de azul ftalocianina. Se puede usar un tipo de pigmento de brillo solo, o se pueden usar dos o más tipos de los mismos en combinación.

5 Los ejemplos del disolvente mencionado anteriormente pueden incluir agua; un disolvente orgánico basado en glicol tal como monobutil éter de etilenglicol (butil cellosolve), monobutil éter de dietilenglicol, monoetil éter de trietilenglicol, monometil éter de propilenglicol, monoetil éter de propilenglicol, monopropil éter de propilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, monometiléter de dipropilenglicol éter y acetato de monometiléter de propilenglicol; un disolvente orgánico basado en alcohol tal como metanol, etanol y alcohol isopropílico; un disolvente orgánico basado en éter tal como dioxano y tetrahidrofurano; un disolvente orgánico basado en éster tal como acetato de 3-metoxibutilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo y acetato de butilo; un disolvente orgánico basado en cetona tal como metiletilcetona, acetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona e isoforona; y N-metil-2-pirrolidona, tolueno, pentano, isopentano, hexano, isohexano, ciclohexano, nafta disolvente, alcohol mineral y Solvesso 100 y Solvesso 150 (ambos son disolventes de hidrocarburos aromáticos). Puede usarse un tipo de disolvente solo, o pueden usarse dos o más tipos de los mismos en combinación. La composición de revestimiento de la presente invención puede ser un revestimiento acuoso o un revestimiento basado en disolvente orgánico.

20 La composición de revestimiento de la presente invención se puede preparar, por ejemplo, mezclando la resina formadora de película de revestimiento (a), el agente de reticulación (b), el compuesto de vanadio (c), el pigmento extendedor, el componente mejorador de la adherencia, el catalizador de curado y los demás aditivos utilizando un mezclador tal como un molino de rodillos, un molino de bolas, un molino de perlas, un molino de guijarros, un molino de arena, un molino de cuba, un agitador de pintura o un dispersor. Alternativamente, la composición de revestimiento de la presente invención puede ser un revestimiento de dos partes compuesto por un componente de agente principal que incluye la resina formadora de película de revestimiento (a) y el compuesto de vanadio (c) y un componente de agente de reticulación que incluye el agente de reticulación (b).

25 La composición de revestimiento de la presente invención se puede utilizar como capa base, que también se denomina imprimación. En este caso, como revestimiento superior, se puede utilizar un material conocido públicamente, como un revestimiento basado en resina de poliéster o un revestimiento basado en resina fluorada.

## [2. Película de revestimiento y chapa de acero de revestimiento]

30 Como se ha descrito anteriormente, la película de revestimiento formada usando la composición de revestimiento de la presente invención se forma sobre una capa de depósito predeterminada de un material de acero (es decir, una capa de depósito de aleación de aluminio y zinc que contiene Al, Zn, Si, Cr y Mg, en donde el contenido de Mg es de 0,1 a 10% en masa, el contenido de Cr es de 0,02 a 1,0% en masa, está contenido de 0,2 a 15% en volumen de fase Si-Mg, la razón entre la masa de Mg en la fase Si-Mg y la masa total de Mg es del 3% o más). Por tanto, se puede obtener una chapa de acero tratado en superficie que tiene resistencia a la corrosión (especialmente, resistencia a la corrosión del borde cortado) que es igual o mayor que el tratamiento con cromato convencional.

40 Como método para aplicar la composición de revestimiento de la presente invención, se puede adaptar un método conocido convencionalmente tal como un revestidor de rodillos, un pulverizador sin aire, un pulverizador electrostático o un revestidor de flujo de cortina. La película de revestimiento de la presente invención formada usando la composición de revestimiento de la presente invención se puede formar aplicando la composición de revestimiento a la capa de depósito del material de acero 1, seguido de un tratamiento de cocción en el que se calienta la sustancia revestida. Por tanto, se obtiene el acero tratado en superficie de la presente invención. La temperatura de cocción suele ser de 180 a 250°C y el tiempo de cocción suele ser de 10 a 200 segundos.

45 El espesor (espesor en seco) de la película de revestimiento (la película de revestimiento de la presente invención) formada usando la composición de revestimiento de la presente invención es normalmente de 1 a 30  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente de 1 a 10  $\mu\text{m}$ .

50 Dado que la composición de revestimiento para formar la película de revestimiento de la presente invención contiene una cantidad predeterminada del compuesto de vanadio (c) que tiene una conductividad eléctrica predeterminada, la composición de revestimiento normalmente presenta un valor de resistencia a la humedad de  $10^5$  a  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . El valor de resistencia a la humedad de la película de revestimiento varía dependiendo de los tipos de resina y del agente de reticulación utilizado en la composición de revestimiento, el tipo y la cantidad del aditivo que debe contener, las condiciones de cocción y similares. Sin embargo, el valor de resistencia a la humedad de la película de revestimiento que está dentro del intervalo mencionado anteriormente significa que la película de revestimiento tiene una permeabilidad adecuada a la humedad y presenta una buena resistencia a la humedad. Específicamente, un valor de resistencia a la humedad de menos de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  significa que la permeabilidad a la humedad de la película de revestimiento es excesivamente alta y la permeabilidad a la humedad es baja. Por lo tanto, es probable que se produzcan ampollas, descamación o similares. Un valor de resistencia a la humedad de más de  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$  significa que la permeabilidad a la humedad de la película de revestimiento es excesivamente baja. Por tanto, se inhibe la elución del pigmento anticorrosivo en la película de revestimiento y se tiende a reducir la resistencia a la corrosión. El valor de resistencia a la humedad de la película de revestimiento de la presente invención es preferiblemente  $10^6$  a

10<sup>11</sup> Ω·cm<sup>2</sup>. El valor de resistencia a la humedad de la película de revestimiento significa un valor de resistencia de corriente continua que se mide a una altura de onda de ± 0,5 V del tensión aplicada después de que la película de revestimiento que tiene un espesor en seco de 15 μm se humedezca con una disolución salina al 5% (disolución acuosa de NaCl) a 35°C durante 1 hora. Las condiciones detalladas de medición del valor de resistencia a la humedad de la película de revestimiento se describirán en los Ejemplos descritos a continuación.

### Ejemplos

El presente inventor ha descubierto que la resistencia a la corrosión (especialmente, la resistencia a la corrosión del borde de corte) que es igual o mayor que la se obtiene del tratamiento con cromato convencional mediante la combinación de la capa de depósito y la película de revestimiento según la presente invención. Por tanto, se ha creado la presente invención. Los efectos de la presente invención se describirán específicamente con referencia a Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos. En los siguientes Ejemplos, "partes" y "%" están basados en masa a menos que se especifique lo contrario.

#### (Con respecto a la capa de depósito)

Se formó una capa de depósito sumergiendo una chapa de acero en un metal fundido. En los Ejemplos 1 a 2, 5 a 18, Ejemplos 4 a 13 Comparativos y Ejemplo 1 de Referencia, los componentes del metal fundido se ajustaron para obtener una chapa de acero con depósito de aleación de 55% de Al - 2% de Mg - 1,6% de Si - 0,03% de Cr - zinc. En el Ejemplo 3, los componentes del metal fundido se ajustaron para obtener una chapa de acero con depósito de aleación de 55% de Al - 0,5% de Mg - 1,6% de Si - 0,03% de Cr - zinc. En el Ejemplo 4, los componentes del metal fundido se ajustaron para obtener una chapa de acero con depósito de aleación de 55% de Al - 5% de Mg - 1,6% de Si - 0,03% de Cr - zinc. En el Ejemplo 1 Comparativo, los componentes del metal fundido se ajustaron para obtener una chapa de acero con depósito de aleación de 55% de Al - 11% de Mg - 1,6% de Si - 0,03% de Cr - zinc. En el Ejemplo 14 Comparativo, los componentes del metal fundido se ajustaron para obtener una chapa de acero con depósito de aleación de 55% de Al - 2% de Mg - 1,6% de Si - 0,01% de Cr - zinc. En el Ejemplo 15 Comparativo, los componentes del metal fundido se ajustaron para obtener una chapa de acero con depósito de aleación de 55% de Al - 2% de Mg - 1,6% de Si - 1,1% de Cr - zinc. En el Ejemplo 2 Comparativo y el Ejemplo 2 de Referencia, los componentes del metal fundido se ajustaron para obtener una chapa de acero con depósito de aleación de 55% de Al - 1,6% de Si - zinc. En el Ejemplo 3 Comparativo, los componentes del metal fundido se ajustaron para obtener una chapa de acero galvanizada en caliente.

#### (Con respecto a la capa de composición de revestimiento)

##### (1) Preparación de vanadato de metal alcalinotérreo

Como vanadato de metal alcalinotérreo, se utilizó vanadato de calcio. El vanadato de calcio se preparó como sigue.

Se añadieron 622 g de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) y 378 g de pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) a 10 l de agua y la mezcla se calentó a 60°C y se agitó a la misma temperatura durante 2 horas. El producto de reacción obtenido (sólido blanco) se lavó con agua, se deshidrató, se secó a 100°C y se pulverizó para obtener vanadato de calcio.

##### (Procedimiento de medición de conductividad eléctrica y pH)

[i] Se añadieron 99 g de agua de intercambio iónico y 1 g de muestra a una botella de polietileno de boca estrecha que se había lavado con agua de intercambio iónico.

[ii] Se añadió una pastilla agitadora que se había lavado con agua de intercambio iónico y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas.

[iii] Después de la agitación, se midieron la conductividad eléctrica y el pH usando un medidor de conductividad eléctrica (medidor de conductividad eléctrica "CM-30ET" fabricado por DKK-Toa Corporation) y un medidor de pH ("F-54" fabricado por Horiba Ltd. ).

Los detalles de los pigmentos anticorrosivos distintos del vanadato de calcio son los siguientes.

1. "Metavanadato de sodio": reactivo comercial
2. "Pentóxido de vanadio": reactivo comercial
3. "Shieldex C303": partículas finas de sílice de intercambio iónico de calcio disponibles en Grace Japan K. K.
4. "Fosfato de trimagnesio": reactivo comercial
5. "Fosfato de monomagnesio": reactivo comercial
6. "Fosfato de dimagnesio": reactivo comercial
7. "Fosfato tricálcico": reactivo comercial

8. "Vanadato de magnesio": reactivo comercial

9. "Cromato de estroncio": cromato de estroncio: disponible en Kikuchi Color & Chemicals Corporation

**(3) Preparación de la composición del revestimiento**

Se preparó una composición de revestimiento según cada composición de mezcla mostrada en las Tablas 1 a 4.

5

MATERIAL BASE		EJEMPLO 1	EJEMPLO 2	EJEMPLO 3	EJEMPLO 4	EJEMPLO 5	EJEMPLO 6	EJEMPLO 7	EJEMPLO 8	EJEMPLO 9	
MATERIAL DE ACERO POR INMERSIÓN EN CALIENTE	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 85% ALUMINIO - 2% MAGNESIO - 1,6% SILICIO - 0,03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE	0	0			0	0	0	0	0	
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 0,5% MAGNESIO - 1,5% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE			0							
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 5% MAGNESIO 16% SILICIO - 0,03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE				0						
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 11% MAGNESIO - 1,6% SILICIO - 0,03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE										
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 2% MAGNESIO 16% SILICIO - 0,01% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE										
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 2% MAGNESIO 16% SILICIO - 1,1% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE										
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 1,6% SILICIO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE										
	CHAPA DE ACERO GALVANIZADA POR INMERSIÓN EN CALIENTE										
	PRETRATAMIENTO DE REVESTIMIENTO SIN CROMATO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	RESINA FORMADORA DE PELÍCULA DE REVESTIMIENTO	233	233	233	233	233	233	233	233	233	
CONFIGURACIÓN DEL REVESTIMIENTO	(a) RESINA FORMADORA DE PELÍCULA DE REVESTIMIENTO EPI1007 NYLON GK780 (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES AJUSTADO AL 80%) RESINA EPOXI RESINA DE POLIÉSTER	43	43	43	43	43	43	43	43	43	
	(b) AGENTE DE RETICULACIÓN RESINA EPOXI (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES DEL 70%) DESMODUR BL5173 (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES DEL 75%) MYCCAT 715 (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES DEL 80%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	(c) VANADATO DE METAL ALCALINOTERREO Y VANADATO DE MAGNESIO VANADATO DE CALCIO VANADATO DE MAGNESIO	51	60	60	60	60	100	150	60	60	
	(d) FOSFATO DE TRIMAGNESIO METAVANADATO DE SODIO VANADATO DE VANADIO SHELDON C303 FOSFATO DE MONMAGNESIO FOSFATO DE DIMAGNESIO FOSFATO TRICALCO SULFATO DE BARIO PRECIPITADO B-35 ARCILLAN 71 UNGL058 1000 TALCO S83 GASIL HP260 TORAY Z-6011	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
	(e) PIGMENTO EXTENDIDOR SILICATO DE CALCIO SULFATO DE BARIO SILICATO DE ALUMINIO HIDRATADO CARBONATO DE CALCIO SILICATO DE MAGNESIO HIDRATADO POLVO DE SILICE AGENTE DE ACOPLAMIENTO DE SILANO COMPUESTO DE DIURETILES ANIO DISOLVENTE DE BLENDEFONA HIEROCARBONO AROMÁTICO										
	(f) AGENTE DE ACOPLAMIENTO CRAZLADOR DE CURADO DE PELÍCULA DE REVESTIMIENTO DISOLVENTE	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
		75	75	75	75	75	75	75	75	75	
		75	75	75	75	75	75	75	75	75	

[Tabla 1]

MATERIAL BASE		EJEMPLO 10	EJEMPLO 11	EJEMPLO 12	EJEMPLO 13	EJEMPLO 14	EJEMPLO 15	EJEMPLO 16	EJEMPLO 17	EJEMPLO 18
MATERIAL DE ACERO POR INMERSIÓN EN CALIENTE	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 58% ALUMINIO - 2% MAGNESIO - 1,6% SILICIO - 0,01% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 58% ALUMINIO - 0,5% MAGNESIO - 1,6% SILICIO - 0,03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 5% MAGNESIO 1,1% SILICIO - 0,03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 11% MAGNESIO - 6% SILICIO - 0,03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 58% ALUMINIO - 2% MAGNESIO 1,6% SILICIO - 0,01% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 58% ALUMINIO - 2% MAGNESIO 1,6% SILICIO - 0,01% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 58% ALUMINIO - 1,6% SILICIO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
	CHAPA DE ACERO GALVANIZADA POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
	PRETRATAMIENTO DE REVESTIMIENTO SIN CROMATO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	RESINA FORMADORA DE PELÍCULA DE REVESTIMIENTO	233	117	233	233	233	233	233	233	233
(a)	RESINA EPOXI									
	RESINA DE POLIÉSTER									
(b)	AGENTE DE RETICULACIÓN	43	43	40		43	43	43	43	43
	TOTAL DE RESINA Y AGENTE DE RETICULACIÓN									
(c)	VANADATO DE METAL ALCALINOTÉRICO Y VANADATO DE MAGNESIO	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	FORFATO DE TRIMAGNESIO	60	60	60	60	60	60	60	60	60
(d)	FORFATO DE TRIMAGNESIO	160	25	25	25	25	25	25	25	25
	METAVANADATO DE SODIO									
(e)	PRETRATAMIENTO DE VANADIO									
	SHELDIX C293									
	FORFATO DE MONOMAGNESIO									
	FORFATO DE DIMAGNESIO									
	FORFATO TRICALCICO									
	SULFATO DE BARIO PRECIPITADO B-55					40				
	ARGILLA N°1									
	TALCO SSS							30		
	UNGLOSS 1000									
	GASIL HPP60								30	
TORAY Z-6011	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
(f)	AGENTE DE ACOPLAMIENTO	0,5	0,5	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	CATALIZADOR DE CURADO DE PELÍCULA DE REVESTIMIENTO	75	75	75	75	75	75	75	75	75
(g)	CICLOHEXANONA	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	SOLVENTE BASE	75	75	75	75	75	75	75	75	75
CONFIGURACIÓN DEL REVESTIMIENTO	DISOLVENTE									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(h)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(i)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(j)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(k)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(l)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(m)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(n)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(o)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(p)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(q)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(r)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(s)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(t)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(u)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(v)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(w)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(x)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(y)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
(z)	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									
	DISOLVENTE BASADO EN CETOONA									

[Tabla 2]

	EJEMPLO 1 COMPARATIVO	EJEMPLO 2 COMPARATIVO	EJEMPLO 3 COMPARATIVO	EJEMPLO 4 COMPARATIVO	EJEMPLO 5 COMPARATIVO	EJEMPLO 6 COMPARATIVO	EJEMPLO 7 COMPARATIVO	EJEMPLO 8 COMPARATIVO
MATERIAL BASE								
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 2% MAGNESIO - 1,6% SILICIO - 0,03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE							
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 0,5% MAGNESIO - 1,6% SILICIO - 0,03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE							
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 5% MAGNESIO - 16% SILICIO - 0,03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE							
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 11% MAGNESIO - 1,6% SILICIO - 0,03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE	0						
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 2% MAGNESIO - 1,6% SILICIO - 0,01% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE							
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 2% MAGNESIO - 1,6% SILICIO - 1,1% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE							
	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 55% ALUMINIO - 1,6% SILICIO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE	0						
	CHAPA DE ACERO GALVANIZADA POR INMERSIÓN EN CALIENTE		0					
	PRETRATAMIENTO DE REVESTIMIENTO SIN ERIO 807		0					
	ERIO 807	233	233	233	233	233	233	233
(a)	RESINA FORMADORA DE PELÍCULA DE REVESTIMIENTO NYLON SK780 (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES DEL 30%)							
(b)	AGENTE DE RETICULACIÓN DESIMOTHERM 2170 (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES AJUSTADO AL 60%) DESMODUR BL3175 (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES DEL 70%) NYLON 115 (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES DEL 75%) VANADATO DE CALCIO (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES DEL 80%) VANADATO DE MAGNESIO	43	43	43	43	43	43	43
(c)	TOTAL DE RESINA Y AGENTE DE RETICULACIÓN VANADATO DE METAL ALCALINO TERREO Y VANADATO DE MAGNESIO	100	100	100	100	100	100	100
		60	60	20	180	60	60	100
(d)	FOSFATO DE TRIMAGNESIO METAVANADATO DE SODIO PENTÓXIDO DE VANADIO SHELDEX C303 FOSFATO DE MONOMAGNESIO FOSFATO DE DIMAGNESIO FOSFATO TRICALCICO SULFATO DE BARIO PRECIPITADO B-55 AGENTE DE CURADO UNGULOS 1000 TALCO 55S GASIL HP260 TORAY Z-6611	25	25	25	25	25	25	25
(e)	PIGMENTO EXTENDEADOR SULFATO DE BARIO SULFATO DE BARIO PRECIPITADO CARBONATO DE CALCIO SILICATO DE MAGNESIO HIDRATADO POLVO DE SILICE	100	100	100	100	100	100	100
(f)	AGENTE DE ACOPILAMIENTO CATALIZADOR DE CURADO DE PELÍCULA DE REVESTIMIENTO DISOLVENTE CICLOHEXANONA SOLVERSO 150	5	5	5	5	5	5	5
		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
		75	75	75	75	75	75	75
		75	75	75	75	75	75	75

[Tabla 3]

		EJEMPLO 9 COMPARATIVO	EJEMPLO 10 COMPARATIVO	EJEMPLO 11 COMPARATIVO	EJEMPLO 12 COMPARATIVO	EJEMPLO 13 COMPARATIVO	EJEMPLO 14 COMPARATIVO	EJEMPLO 15 COMPARATIVO	EJEMPLO 1 DE REFERENCIA	EJEMPLO 2 DE REFERENCIA	
MATERIAL BASE	MATERIAL DE ACERO POR INMERSIÓN EN CALIENTE	CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 5% ALUMINIO - 2% MAGNESIO - 1.6% SILICIO - 0.03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
		CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 5% ALUMINIO - 0.5% MAGNESIO - 1.6% SILICIO - 0.03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
		CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 5% ALUMINIO - 5% MAGNESIO - 1.6% SILICIO - 0.03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
		CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 5% ALUMINIO - 1% MAGNESIO - 1.6% SILICIO - 0.03% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
		CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 5% ALUMINIO - 2% MAGNESIO - 1.6% SILICIO - 0.01% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
		CHAPA DE ACERO CON DEPÓSITO DE ALEACIÓN DE 5% ALUMINIO - 2% MAGNESIO - 1.6% SILICIO - 1.1% CROMO - ZINC POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
		CHAPA DE ACERO GALVANIZADA POR INMERSIÓN EN CALIENTE									
	PRETRATAMIENTO	PRETRATAMIENTO DE REVESTIMIENTO SIN CROMATO									
		ER1007 (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES DEL 30%)	233	233	233	233	233	233	233	233	
	(a)	RESINA FORMADORA DE PELÍCULA DE REVESTIMIENTO									
	VYCONG780 (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES AJUSTADO AL 60%)										
(b)	AGENTE DE RETICULACIÓN										
	DESMOTHERM 2170 (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES DEL 70%)	43	43	43	43	43	43	43	43		
	DESMOOUR BL3175 (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES DEL 75%)										
	MYCOAT 715 (CONTENIDO DE NO VOLÁTILES DEL 80%)										
(c)	TOTAL DE RESINA Y AGENTE DE RETICULACIÓN										
	VANADATO DE METAL AL CALCO TIÉRREO Y VANADATO DE MAGNESIO	100	100	100	100	100	100	100	100		
	VANADATO DE CALCIO										
(d)	FOSFATO DE TRIMAGNESIO	25	25	25	25	25	25	25	25		
	METAVANADATO DE SODIO										
	PENTÓXIDO DE VANADIO	60	60	60	60	60	60	60	60		
	SHELDEX C803										
	FOSFATO DE MONOMAGNESIO										
(e)	PIGMENTO EXTENDIDOR										
	FOSFATO DE DIAGNESIO				25						
	SILICATO DE CALCO										
	ARCILLA N°1										
	UNGLOSS 1000										
	TALCO S85										
	GASIL HP260										
(f)	AGENTE DE ACOPLAMIENTO	5	5	5	5	5	5	5	5		
	CATALIZADOR DE CURADO DE PELÍCULA DE REVESTIMIENTO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	DISOLVENTE	75	75	75	75	75	75	75	75		
	CICLOHEXANONA										
	SOLVENTE BASADO EN CECINA										
	HIDROCARBURO AROMÁTICO										

[Tabla 4]

Los detalles de cada componente de mezcla que se muestran en las Tablas 1 a 4 son los siguientes.

(1) "Sulfato de bario precipitado B-55": sulfato de bario precipitado, disponible en Sakai Chemical Industry Co., Ltd.

(2) "Arcilla N.º 1": arcilla, disponible en Maruo Calcium Co., Ltd.

(3) Carbonato de calcio "Unigloss 1000" disponible en Maruo Calcium Co., Ltd.

5 (4) Talco "talco SSS" disponible en Nippon Talc Co., Ltd.

(5) "GASIL HP260" disponible en INEOS SILICAS, polvo de sílice (v) "DBTL": disponible en Nitto Kasei Co., Ltd., "Lau Est TVS" (dilaurato de dibutilestaño, contenido no volátil: 100%)

### (3) Producción de chapa de acero revestida

10 Se desengrasó con álcali la chapa de acero con depósito de aluminio y zinc que tenía un espesor de 0,35 mm y se aplicó un agente de tratamiento híbrido orgánico-inorgánico "SURFCOAT EC2310" disponible en Nippon Paint Surf Chemicals Co., Ltd., a las superficies delantera y trasera de la chapa de acero para realizar un tratamiento de conversión química sin cromato, seguido de secado. Posteriormente, cada composición de revestimiento obtenida como se ha descrito anteriormente se aplicó a la superficie trasera de la chapa de acero obtenida de modo que una película de revestimiento seca tuviera un espesor de 7 µm, y se coció a la temperatura máxima de 180°C durante 30 segundos, para formar una película de revestimiento en la superficie trasera. A continuación, se aplicó la composición de revestimiento de cada uno de los Ejemplos 1 a 18 y los Ejemplos 1 a 13 Comparativos a la superficie delantera de la chapa de acero de modo que una película de revestimiento seca tuviera un espesor de 5 µm y se coció a la temperatura máxima de 200°C durante 30 segundos, para formar una película de revestimiento en la superficie delantera. Además, se aplicó un revestimiento superior basado en poliéster "NSC300HQ" disponible en Nippon paint Industrial Coatings Co., Ltd. a la película de revestimiento inferior mencionada anteriormente de modo que una película de revestimiento seca tuviera un espesor de 10 µm y se coció a la temperatura máxima de 210°C durante 40 segundos, para formar una película de revestimiento superior en la superficie delantera. Por tanto, se obtuvo una chapa de acero revestida. En los Ejemplos 1 y 2 de Referencia, se realizó un tratamiento con cromato como tratamiento de conversión química usando "NRC300" disponible en Nippon Paint Surf Chemicals Co., Ltd., y se aplicaron la capa inferior correspondiente que contenía cromato de estroncio y la capa superior, se coció y se secó en las mismas condiciones.

### (4) Evaluación

Para los siguientes elementos <1> a <8>, se realizaron ensayos de evaluación de las chapas de acero tratado en superficie. Los resultados se muestran en las Tablas 5 a 8.

30

		EJEMPLO 1	EJEMPLO 2	EJEMPLO 3	EJEMPLO 4	EJEMPLO 5	EJEMPLO 6	EJEMPLO 7	EJEMPLO 8	EJEMPLO 9
DUREZA DE LÁPIZ	METODO DE SEPARACIÓN	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
ADHERENCIA DE PROCESAMIENTO	SEPARACIÓN CINTA FLEXIÓN T	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT
RESISTENCIA AL IMPACTO	COMPROBADOR DE IMPACTO DUPONT 500 g x50 cm	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ADHERENCIA DE CORTE TRANSVERSAL	SEPARACIÓN DE CINTA CORTE RETICULAR 1 mm	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
RESISTENCIA AL AGUA HIRVIENDO	INMERSIÓN EN AGUA HIRVIENDO DE 85°C O MÁS DURANTE 5 HORAS	5	5	5	5	5	5	5	5	5
RESISTENCIA QUÍMICA	INMERSIÓN EN DISOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO AL 8% DURANTE 24 HORAS	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	INMERSIÓN EN DISOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO AL 5% DURANTE 24 HORAS	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	1000 h	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ENSAYO DE NIEBLA SALINA	1000 h	OXÍDO Y AMPOLLAS EN SUPERFICIE PLANA, PUNTAJACIÓN PERFECTA DE 5 PUNTOS	5	5	5	5	5	5	5	5
		OXÍDO BLANCO EN PARTE DE PROCESAMIENTO 2T, PUNTAJACIÓN PERFECTA DE 5 PUNTOS	4	4	4	4	4	4	4	4
		OXÍDO BLANCO Y AMPOLLAS EN PARTE DE EXTREMO	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
		AA: 2 mm O MENOS A: 4 mm O MENOS B: 6 mm O MENOS C: MÁS DE 6 mm								

[Tabla 5]

		EJEMPLO 10	EJEMPLO 11	EJEMPLO 12	EJEMPLO 13	EJEMPLO 14	EJEMPLO 15	EJEMPLO 16	EJEMPLO 17	EJEMPLO 18
DUREZA DE LÁPIZ	MÉTODO DE SEPARACIÓN	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
ADHERENCIA DE PROCESAMIENTO	SEPARACIÓN CINTA FLEXIÓN T	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT
RESISTENCIA AL IMPACTO	COMPROBADOR DE IMPACTO DUPONT 500 g x50 cm	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ADHERENCIA DE CORTE TRANSVERSAL	SEPARACIÓN DE CINTA CORTE RETICULAR 1 mm	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
RESISTENCIA AL AGUA HIRVIENDO	IMMERSIÓN EN AGUA HIRVIENDO DE 95°C O MÁS DURANTE 5 HORAS	5	5	5	5	5	5	5	5	5
RESISTENCIA QUÍMICA	IMMERSIÓN EN DISOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO DURANTE 24 HORAS	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	IMMERSIÓN EN DISOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO AL 5% DURANTE 24 HORAS	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	1000 h	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ENSAYO DE NIEBLA SALINA		4	4	4	4	4	4	4	4	4
RESULTADOS DE EVALUACIÓN DEL ENSAYO		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
		AA: 2 mm O MENOS A: 4 mm O MENOS B: 6 mm O MENOS C: MÁS DE 6 mm								

[Tabla 6]

		EJEMPLO 1 COMPARATIVO	EJEMPLO 2 COMPARATIVO	EJEMPLO 3 COMPARATIVO	EJEMPLO 4 COMPARATIVO	EJEMPLO 5 COMPARATIVO	EJEMPLO 6 COMPARATIVO	EJEMPLO 7 COMPARATIVO	EJEMPLO 8 COMPARATIVO
DUREZA DE LÁPIZ	MÉTODO DE SEPARACIÓN	4H	4H	4H	4H	4H	3H	3H	4H
ADHERENCIA DE PROCESAMIENTO	SEPARACIÓN CINTA FLEXIÓN T	3 TT	1 TT	1 TT	1 TT	3 TT	1 TT	0 TT	1 TT
RESISTENCIA AL IMPACTO	COMPROBADOR DE IMPACTO DUPONT 500 g x 50 cm	5	5	5	5	5	5	5	5
ADHERENCIA DE CORTE TRANSVERSAL	SEPARACIÓN DE CINTA CORTE RETICULAR 1 mm	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
RESISTENCIA AL AGUA HIRVIENDO	INMERSIÓN EN AGUA HIRVIENDO DE 95°C O MÁS DURANTE 5 HORAS	5	5	5	5	4	5	5	3
RESISTENCIA QUÍMICA	INMERSIÓN EN DISOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO AL 5% DURANTE 24 HORAS INMERSIÓN EN DISOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO AL 5% DURANTE 24 HORAS	5	5	5	5	4	5	5	2
ENSAYO DE MUEBLA SALINA	1000 h	5	5	5	5	5	5	5	3
		5	5	5	5	5	4	5	3
		3	3	2	4	2	2	2	2
		A	C	B	B	B	B	A	C
RESULTADOS DE EVALUACIÓN DEL ENSAYO		AA: 2 mm O MENOS A: 4 mm O MENOS B: 6 mm O MENOS C: MÁS DE 6 mm							

[Tabla 7]

		EJEMPLO 9 COMPARATIVO	EJEMPLO 10 COMPARATIVO	EJEMPLO 11 COMPARATIVO	EJEMPLO 12 COMPARATIVO	EJEMPLO 13 COMPARATIVO	EJEMPLO 14 COMPARATIVO	EJEMPLO 15 COMPARATIVO	EJEMPLO 1 DE REFERENCIA	EJEMPLO 2 DE REFERENCIA	
DUREZA DEL LAPIZ	MÉTODO DE SEPARACIÓN	4H	1 TT	1 TT	4H	4H	4H	4H	4H	4H	
ADHERENCIA DE PROCESAMIENTO	SEPARACIÓN CINTA FLEXIÓN T	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	1 TT	
RESISTENCIA AL IMPACTO	COMPROBADOR DE IMPACTO DUPONT 502 J, 250 cm	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
ADHERENCIA DE CORTE TRANSVERSAL	SEPARACIÓN DE CINTA CORTE RETICULAR 1 mm	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
RESISTENCIA AL AGUA HIRVIENDO	INMERSIÓN EN AGUA HIRVIENDO DE 95°C O MÁS DURANTE 5 HORAS	3	5	4	4	4	5	5	5	5	
RESISTENCIA QUIMICA	INMERSIÓN EN DISOLUCIÓN DE HÍDRÓXIDO DE SODIO AL 5% DURANTE 24 HORAS	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
	INMERSIÓN EN DISOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO AL 5% DURANTE 24 HORAS	3	5	4	4	4	5	5	5	5	
	1000 h	3	4	5	5	5	5	5	5	5	
ENSAYO DE MUELA SALINA	OXIDO Y AMPOLLAS EN SUPERFICIE PLANA, PUNTAJACIÓN PERFECTA DE 5 PUNTOS	2	2	2	2	2	2	2	4	3	
	OXIDO BLANCO EN PARTE DE PROCESAMIENTO 2T, PUNTAJACIÓN PERFECTA DE 5 PUNTOS	C	B	B	B	B	B	AA	AA	AA	
	OXIDO BLANCO Y AMPOLLAS EN PARTE DE EXTREMO	C	B	B	B	B	B	AA	AA	AA	
RESULTADOS DE EVALUACIÓN DEL ENSAYO		A: 4 mm O MENOS B: 6 mm O MENOS C: MÁS DE 6 mm									

[Tabla 8]

**<1> Ensayo de resistencia al agua hirviendo**

5 Cada una de las chapas de acero tratado en superficie obtenidas como se ha descrito anteriormente se cortó a un tamaño de 5 cm x 10 cm, para obtener una muestra. La muestra se sumergió en agua hirviendo a 95°C o más durante 5 horas y se extrajo. Se evaluó el aspecto del revestimiento en el lado de la superficie delantera según la norma ASTM D714-56 (evaluación de ampollas en una superficie plana). La norma ASTM D714-56 evalúa el tamaño (diámetro promedio) y la densidad de cada ampolla en comparación con una fotografía de referencia estándar y presente grados. El tamaño y la densidad de las ampollas se clasificaron cada uno en cuatro intervalos y se evaluaron según el número de puntos, que se obtuvo mediante la combinación en la Tabla 9 a continuación, de una puntuación perfecta de 5.

[Tabla 9]

	TAMAÑO 8 (APROXIMADAMENTE 1 mm DE DIÁMETRO)	TAMAÑO 6 (APROXIMADAMENTE 2 mm DE DIÁMETRO)	TAMAÑO 4 (APROXIMADAMENTE 3 mm DE DIÁMETRO)	TAMAÑO 2 (APROXIMADAMENTE 5 mm DE DIÁMETRO)
DENSIDAD F	4	3	2	1
DENSIDAD M	3	3	2	1
DENSIDAD MD	2	2	2	1
DENSIDAD D	1	1	1	1
Sin anomalías: 5				

10 La muestra después de sumergirla en agua hirviendo a 95°C o más durante 5 horas se sometió a un ensayo de adherencia de cinta de corte transversal (ensayo de adherencia de corte transversal) y se evaluó. En el ensayo de adherencia de cinta de corte transversal según el método de cinta de corte transversal JIS K5400 8.5.2 (1990), se formaron 100 retículas en un intervalo entre los rayados de 1 mm, y se colocó una cinta adhesiva de celofán en la superficie delantera y se desprendió rápidamente. Luego, se contó el número de retículas que quedaban en la superficie revestida.

**<2> Ensayo de resistencia química**

20 Cada una de las chapas de acero tratado en superficie obtenidas como se ha descrito anteriormente se cortó a un tamaño de 5 cm x 10 cm, para obtener una muestra. La muestra se sumergió en una disolución acuosa de hidróxido de sodio que tenía una concentración del 5% durante 24 horas, se extrajo y se lavó con agua del grifo. Para un aspecto del revestimiento en el lado de la superficie delantera, se evaluó una ampolla en una superficie plana según la norma ASTM D714-56. Con referencia a la Tabla 9 utilizada en el ensayo de resistencia al agua hirviendo, esta evaluación se puntuó con una puntuación perfecta de 5 puntos.

**<3> Ensayo de niebla salina**

25 Cada una de las muestras de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se cortó a una dimensión de 7 cm de anchura y 15 cm de longitud. En ese momento, la muestra se cortó alternativamente desde la superficie delantera y desde la superficie trasera en muestras de modo que cada una de las muestras tuviera una rebaba hacia arriba (cortada desde la superficie trasera) y una rebaba hacia abajo (cortada desde la superficie delantera) en las secciones transversales de la misma. Las partes del extremo superior e inferior de la chapa de acero revestido se sellaron con una cinta de poliéster. Para las muestras, se realizó un ensayo de niebla salina durante 1000 horas según un método de ensayo especificado en JIS K 5400 9.1. Se observó un estado de generación de óxido blanco y ampollas en la película de revestimiento de la superficie plana y una parte cortada. El óxido y las ampollas en la superficie plana se evaluaron según la norma ASTM D714-56. Con referencia a la Tabla 9 utilizada en el ensayo de resistencia al agua hirviendo, esta evaluación se puntuó con una puntuación perfecta de 5 puntos. Para el óxido y las ampollas en una parte de extremo, se midieron las anchuras de deterioro de las mismas en cinco partes cualesquiera, y se puntuó el promedio de las mismas según los siguientes criterios.

(Criterios)

AA (muy bueno): 2 mm o menos, A (bueno): 4 mm o menos, B (moderado): 6 mm o menos, C (malo): más de 6

40 Cada una de las muestras de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se sometió a un procesamiento 2T (en el que cada muestra se dobló 180° mediante un tornillo de banco con dos chapas de acero interpuestas). Luego, se realizó el ensayo de niebla salina. Se observó un estado de generación de óxido blanco en la parte de flexión. Con referencia a la Tabla 9 anterior, esta evaluación obtuvo una puntuación perfecta de 5 puntos.

45 Como se muestra en el Ejemplo 2 Comparativo, en las Tablas 3 y 7, la composición de revestimiento de la presente invención de la solicitud se aplicó a una chapa de acero con depósito de aleación de 55% de aluminio-1,6% de silicio-zinc por inmersión en caliente. En este caso, las ampollas en una superficie plana se evaluaron como un intervalo superior de manera similar a los Ejemplos 1 y 2 de Referencia, pero la resistencia a la corrosión del borde de corte se evaluó como "C". Como se muestra en el Ejemplo 3 Comparativo, la composición de revestimiento de la presente invención de la solicitud se aplicó a una chapa de acero galvanizada en caliente. En este caso, las ampollas en una

superficie plana se evaluaron como un intervalo más alto de manera similar a los Ejemplos 1 y 2 de Referencia, pero la resistencia a la corrosión del borde de corte se evaluó como "B". En los ejemplos de la presente invención de la solicitud, se evaluaron no solo las ampollas en una superficie plana, sino también la resistencia a la corrosión del borde cortado como un intervalo más alto de manera similar a los Ejemplos 1 y 2 de Referencia. Por lo tanto, aunque el mecanismo no estaba claro, se vio que la chapa de acero tratado en superficie de la presente invención de la solicitud tenía una resistencia a la corrosión del borde de corte igual o superior a la de una chapa de acero con depósito que había sido sometida a un tratamiento con cromato. En el Ejemplo 15 Comparativo, la resistencia a la corrosión fue alta de manera similar a la de los Ejemplos, pero se perdió la suavidad de la película de revestimiento. Por tanto, el Ejemplo 15 Comparativo estaba fuera del alcance de la presente invención. Se considera que esto se debe a que se había formado escoria en un baño debido a la adición de Cr en exceso.

#### **<4> Ensayo de dureza de lápiz**

Cada una de las chapas de acero tratado en superficie obtenidas como se ha descrito anteriormente se cortó a un tamaño de 5 cm x 10 cm, para obtener una muestra. Para la muestra, se midió la dureza de lápiz y, como resultado, se evaluó la resistencia al rayado. Según un método de JIS-K 5400 8.4.1 (1993), se comprobó la resistencia al rayado de la película de revestimiento mediante una rotura de la película de revestimiento mientras se cambiaba la dureza de la mina de un lápiz. La dureza más alta en la que no se reconoció una rotura de la película de revestimiento se determinó como la dureza de lápiz de la película de revestimiento.

#### **<5> Ensayo de adherencia de procesamiento**

Después de realizar la adherencia por flexión a 180° según un método especificado en el ensayo de flexión JIS G3322:2012 14.2.2, se unió a presión una cinta adhesiva de celofán a la superficie de la película de revestimiento de la parte de procesamiento, y se separó, y se observó un estado de separación de la película de revestimiento. Cuando se reconoció la separación de la película de revestimiento, la chapa de acero tratado en superficie se volvió a doblar 180° con una chapa de acero con depósito del mismo espesor que la chapa de acero tratado en superficie interpuesta durante la adherencia por flexión, y se evaluó repetidamente la separación usando una cinta. Cuando no se separó la película de revestimiento, se determinó el número de chapas interpuestas como punto de evaluación (por ejemplo, cuando el número de las mismas es dos, se determinó que el punto de evaluación era 2TT).

#### **<6> Ensayo de resistencia al impacto**

Según un método especificado en el ensayo de impacto JIS G3322: 2012 14.2.4, se dejó caer un peso de 500 g sobre una superficie de ensayo desde una altura de 50 cm. Después de eso, se unió a presión una cinta adhesiva de celofán a la superficie de la película de revestimiento y se estiró en la dirección vertical. A continuación, se observó visualmente un área de separación de la película de revestimiento y se evaluó con una puntuación perfecta de 5 puntos según los siguientes criterios.

(Criterios)

5: Sin separación, 4: separados al 10% o menos, 3: separados al 20% o menos, 2: separados al 50% o menos, 1: separados a más del 50%

#### **<7> Ensayo de adherencia de corte transversal**

Según un método especificado en el ensayo de corte transversal JIS G3322: 2012 14.2.5, se formaron 100 retículas cortando a un intervalo de 1 mm, y se unió a presión una cinta adhesiva de celofán a la superficie de la película de revestimiento y se estiró en la dirección vertical. Para la evaluación, se contó el número de retículas en las que no se produjo la separación.

**REIVINDICACIONES**

1. Un material de acero tratado en superficie que comprende una película de revestimiento formada sobre una superficie de un material de acero a través de una capa base que contiene al menos una capa de depósito de aleación de aluminio y zinc, conteniendo la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc Al, Zn, Si, Cr y Mg como elementos constituyentes de la misma, en donde
- 5 un contenido de Mg es de 0,1 a 10% en masa, un contenido de Cr es de 0,02 a 1,0% en masa,
- la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc contiene de 0,2 a 15% en volumen de una fase Si-Mg,
- una razón de una masa de Mg en la fase Si-Mg a una masa total de Mg es de 3% o mayor,
- 10 la película de revestimiento contiene una resina formadora de película de revestimiento (a), un agente de reticulación (b), al menos un tipo de compuesto de vanadio (c) seleccionado del grupo que consiste en un vanadato de metal alcalinotérreo y vanadato de magnesio, y fosfato de trimagnesio (d),
- el compuesto de vanadio (c) es un compuesto en el que una conductividad eléctrica de una disolución acuosa al 1% en masa del mismo a una temperatura de 25°C es de 200 µS/cm a 2.000 µS/cm,
- 15 un contenido del compuesto de vanadio (c) es mayor que 50% en masa y 150% en masa o menor con respecto al 100% en masa del total de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b),
- un pH de la disolución acuosa al 1% en masa del compuesto de vanadio (c) es de 6,5 a 11, y
- un contenido de fosfato de trimagnesio (d) es de 3 a 150% en masa con respecto al 100% en masa del total de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b).
2. El material de acero tratado en superficie según la reivindicación 1, en donde la película de revestimiento contiene además al menos un tipo de pigmento extendedor (e) seleccionado del grupo que consiste en carbonato de calcio, sulfato de bario, arcilla, talco, mica, sílice, alúmina y bentonita, y un contenido del pigmento extendedor (e) es de 1 a 40% en masa con respecto al 100% en masa del total de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b).
- 20 3. El material de acero tratado en superficie según la reivindicación 1 o 2, en donde la resina formadora de película de revestimiento (a) contiene al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en una resina epoxi que contiene un grupo hidroxilo que tiene un peso molecular promedio en número de 2.000 a 10.000 y una temperatura de transición vítrea de 60 a 120°C, y una resina de poliéster que contiene un grupo hidroxilo que tiene un peso molecular promedio en número de 2.000 a 30.000 y una temperatura de transición vítrea de 0 a 80°C.
- 25 4. El material de acero tratado en superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde
- 30 el agente de reticulación (b) contiene al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de poliisocianato bloqueado (f) en el que un grupo isocianato de un compuesto de poliisocianato está bloqueado con un compuesto que contiene hidrógeno activo, y una amino resina (g) que tiene uno o más grupos metilol o grupos imino como promedio en una molécula, y
- 35 un contenido del agente de reticulación (b) es de 10 a 80% en masa con respecto al 100% en masa de la resina formadora de película de revestimiento (a).
5. El material de acero tratado en superficie según la reivindicación 4, en donde el compuesto de poliisocianato es un compuesto de poliisocianato aromático.
6. El material de acero tratado en superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde
- 40 la composición de revestimiento contiene además, al menos, un tipo de agente de acoplamiento (h) seleccionado del grupo que consiste en un agente de acoplamiento basado en silano, un agente de acoplamiento basado en titanio y un agente de acoplamiento basado en zirconio, y
- un contenido del agente de acoplamiento (h) es de 0,1 a 20% en masa con respecto al 100% en masa del total de la resina formadora de película de revestimiento (a) y el agente de reticulación (b).
- 45 7. El material de acero tratado en superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde un valor de resistencia a la humedad, que es un valor de resistencia a la corriente continua de la película de revestimiento después de que la película de revestimiento que tiene un espesor en seco de 15 µm se humedezca con una disolución salina al 5% a 35°C durante 1 hora, es de 10<sup>5</sup> a 10<sup>12</sup> Ω·cm<sup>2</sup>.
- 50 8. El material de acero tratado en superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el contenido de Mg en cualquier región que tenga un tamaño de 4 mm de diámetro y 50 nm de profundidad en una capa más externa que tenga una profundidad de 50 nm en la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc es inferior al 60%

## ES 2 850 627 T3

en masa.

9. El material de acero tratado en superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el contenido de Cr en una capa más externa que tiene una profundidad de 50 nm en la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc es de 100 a 500 ppm en masa.
- 5 10. El material de acero tratado en superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde una capa de aleación que contiene Al y Cr se interpone entre la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc y el material de acero, y una razón en masa de Cr en la capa de aleación a una razón en masa de Cr en la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc está dentro de un intervalo de 2 a 50.
- 10 11. El material de acero tratado en superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde una razón de área de la fase Si-Mg sobre una superficie de la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc es del 30% o menos.
12. El material de acero tratado en superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde un contenido de Al en la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc es de 25 a 75% en masa,
- 15 un contenido de Si en la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc es de 0,5 a 10% en masa con respecto al contenido de Al, y una razón en masa de Si a Mg en la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc es de 100:50 a 100:300.
13. El material de acero tratado en superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc contiene además de 1 a 1.000 ppm en masa de Sr como elemento constituyente.
- 20 14. El material de acero tratado en superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la capa de depósito de aleación de aluminio y zinc contiene además un componente que comprende al menos uno de Ti y B en un intervalo de 0,0005 a 0,1 en masa como elemento constituyente.

FIG.1

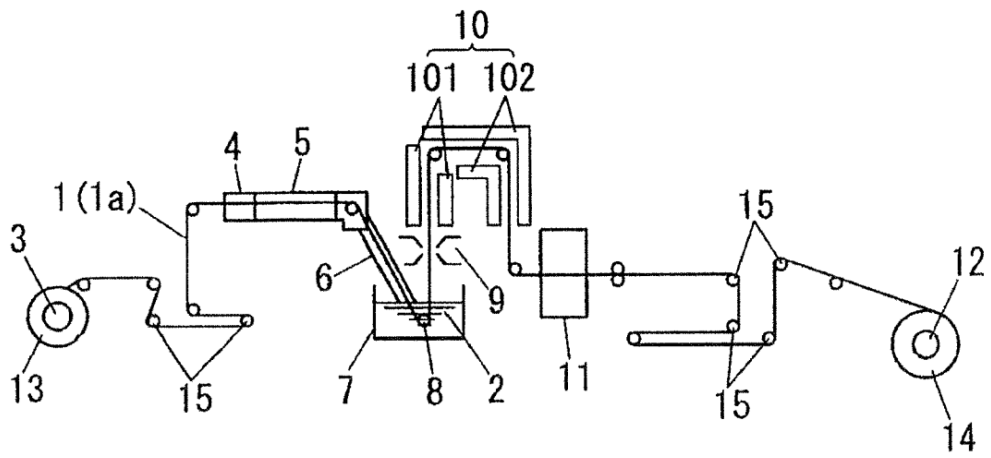


FIG.2

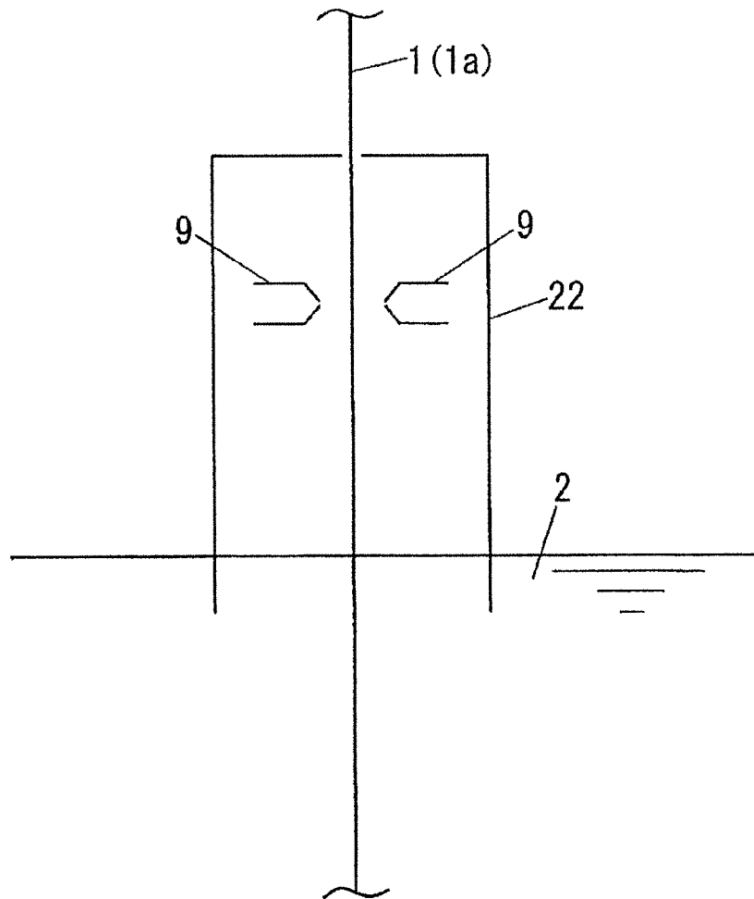


FIG.3

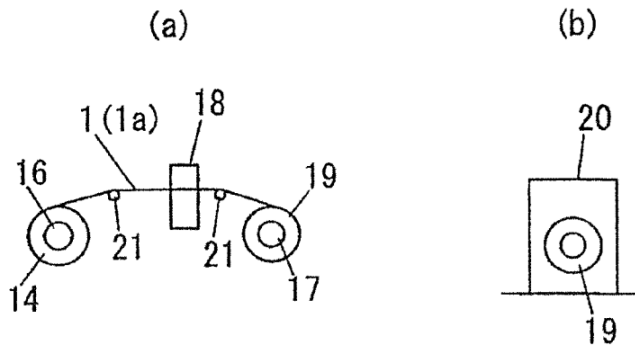


FIG.4

