



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 476**

51 Int. Cl.:

B05D 7/00 (2006.01)

C23C 22/12 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00974850 .0**

96 Fecha de presentación : **09.11.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1253218**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.10.2002**

54 Título: **Hoja de acero galvanizado con metal a base de zinc y revestida con un material compuesto orgánico.**

30 Prioridad: **09.11.1999 JP 11-318439**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

73 Titular/es: **Nippon Steel Corporation**
6-3, 2-chome, Ote-machi
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, JP

72 Inventor/es: **Isizuka, Kiyokazu;**
Shindou, Hidetoshi;
Yamada, Teruaki;
Hayashi, Kimitaka y
Kikuchi, Ikuo

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 311 476 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

Hoja de acero galvanizado con metal a base de zinc y revestida con un material compuesto orgánico.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a hojas de acero galvanizado destinadas para uso en aplicaciones tales como automóviles, electrodomésticos y materiales de construcción y que tienen características mejoradas, incluidas la resistencia a la corrosión y la aptitud para ser trabajados.

10

Antecedentes técnicos

Tradicionalmente, las hojas de acero galvanizado para uso en aplicaciones tales como automóviles, electrodomésticos y materiales de construcción se someten en muchos casos a tratamiento con fosfato, tratamiento con cromato y tratamiento de revestimiento orgánico antes de su uso con el fin de impartir propiedades tales como resistencia a la corrosión y aptitud para ser trabajadas y mejorar así su valor. A la vista del efecto que pueden tener sobre el ambiente, las hojas de acero tratadas con cromato son actualmente menos preferidas puesto que pueden contener cromo (VI), y ha aumentado la demanda de tratamientos con fosfato. Las hojas de acero revestidas con aleación de Zn-Ni se usan ampliamente a causa de su alta resistencia a la corrosión y su aptitud para ser trabajadas. Sin embargo, al contener Ni, el revestimiento con la aleación conduce a un aumento de los costes de fabricación. Por esta razón se han hecho intentos para aplicar tratamientos con fosfato a hojas de acero electrogalvanizado, a hojas de acero galvanizado en caliente por inmersión o a hojas de acero galvanizado en caliente por inmersión en aleación, todas ellas menos costosas, con el fin de mejorar su valor.

Sin embargo, cuando se someten al tratamiento con fosfato de la manera convencional hojas de acero electrogalvanizado, hojas de acero galvanizadas en caliente por inmersión u hojas de acero galvanizado en caliente por inmersión en aleación, la aptitud para ser trabajadas no es tan significativa como la de las hojas de acero revestidas con aleación de Zn-Ni. Además, estas hojas de acero tienen una resistencia a la corrosión comparativamente menor que la de hojas de acero con un material orgánico compuesto, que se hacen depositando una capa de cromato y luego una capa orgánica sobre un revestimiento de aleación de Zn-Ni. Son también conocidas las hojas de acero que incluyen una capa de fosfato y una capa orgánica formada sobre la capa de fosfato. Sin embargo, estas hojas de acero no se usan en la práctica porque la capa orgánica tiende a ser demasiado gruesa si se pretende una resistencia a la corrosión suficiente. Estas hojas de acero tienen también problemas relacionados con la soldabilidad, la aptitud para ser trabajadas y de costes. Además, por el documento EP-A-1074309 se conoce una hoja de acero galvanizado con un revestimiento de material orgánico compuesto.

35

Descripción de la invención

Consecuentemente, es un objetivo de la presente invención proporcionar una plancha de acero galvanizado que eluda los problemas antes mencionados y tenga mejoradas características tales como resistencia a la corrosión y aptitud para ser trabajada sin someterla a tratamientos con cromato.

40

Los autores de la invención, en un intento para mejorar el comportamiento de las hojas de acero galvanizado tratadas con fosfato, incluido el de la resistencia a la corrosión y la aptitud para ser trabajadas, han examinado la posibilidad de formar una capa orgánica adicional encima de una capa de fosfato. Sin embargo, se ha puesto de manifiesto que cualquier combinación de tratamientos convencionales no puede proporcionar una adherencia suficiente entre la capa de fosfato y la capa orgánica y que se probable que se formen ampollas después de electrodepositar la capa de revestimiento. Consecuentemente, no es de esperar que haya mejora significativa de la resistencia a la corrosión ni de la aptitud del producto para ser trabajado. En el transcurso de sus estudios para encontrar una vía para resolver estos problemas, los autores de la invención han descubierto que se consiguen unas características muy deseables por tratamiento de una superficie de la hoja de acero galvanizado con fosfato de zinc que como componente esencial contiene magnesio y formación de una capa orgánica encima de la capa de fosfato, y han completado de esta manera la invención.

50

En un aspecto, la presente invención proporciona una hoja de acero galvanizado y con un material orgánico compuesto, formada depositando secuencialmente sobre al menos una superficie de una hoja de acero una capa de galvanización, una capa de fosfato de zinc en una cantidad de 0,3 g/m² o más, y una capa orgánica en una cantidad de 0,3 a 2 g/m². La hoja de acero galvanizado con una capa de material orgánico compuesto se caracteriza porque la capa de fosfato de zinc contiene Mg en cuantía tal que el valor de Mg/P (relación ponderal) en la capa de fosfato de zinc es de 0,15 o más y la cantidad de Mg contenida en la capa de fosfato de zinc es de 20 mg/m² o más. Preferiblemente, la capa de fosfato de zinc contiene uno o varios de los elementos Ni, Mn, Co, Fe, Cu, Al y Ca. La capa orgánica se forma como una capa compuesta que contiene una resina orgánica y una o dos clases o más de polvo o coloide seleccionado entre Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, ZrO₂, TiO₂ y SnO₂.

60

La galvanización a usar en la presente invención no está limitada a un tipo particular y puede ser galvanización con zinc puro o galvanización con una aleación. En cualquier caso se pueden conseguir mejoras significativas en cuanto a resistencia a la corrosión y la aptitud del producto para ser trabajado. Sin embargo, a la vista de los costes de fabricación se prefieren la electrogalvanización, la galvanización en caliente por inmersión y la galvanización en

65

ES 2 311 476 T3

caliente por inmersión en una aleación. También, la galvanización se puede aplicar como revestimiento de una sola capa o de multicapas, o puede ser una capa galvanizada depositada sobre un predepósito de Ni, Cu o similar.

Es esencial que la capa de fosfato de zinc depositada sobre la capa de galvanización contenga Mg. Esto constituye uno de los rasgos clave de la presente invención. La cantidad de Mg es de como mínimo 0,15 medida por el valor de Mg/P (relación ponderal). Si este valor es menor que 0,15, no se mejora la resistencia a la corrosión. El límite superior de este valor típicamente es de aproximadamente 0,78, aunque no está limitado particularmente, y es difícil que la capa de fosfato de zinc contenga Mg en cantidades más altas. Formando una capa de fosfato de zinc que contiene magnesio en la proporción mencionada, se mejora significativamente la adherencia a la capa orgánica depositada encima de la capa de fosfato de zinc y se previene eficazmente la formación de ampollas después del electrodeposición. Aunque no se conocen totalmente los mecanismos subyacentes a estos fenómenos, se cree que la presencia del Mg intensifica la flexibilidad de la capa de fosfato de zinc para prevenir que se produzca un fallo cohesivo de la capa de fosfato de zinc y reduce su solubilidad en medios básicos. También se conoce que el Mg tiene una capacidad significativa de estabilizar productos de zinc corroídos y que suprime así el progreso de la corrosión, contribuyendo a mejorar la resistencia a la corrosión.

Es necesario que la cantidad de Mg en la capa de fosfato de zinc sea de 20 mg/m² o más para conseguir una resistencia a la corrosión alta. Aparte de Mg, la capa de fosfato de zinc contiene preferiblemente uno o más de los elementos Ni, Mn, Co, Fe, Cu, Al y Ca. Esto mejora adicionalmente la resistencia a la corrosión y la aptitud del producto para ser trabajado.

La capa de fosfato de zinc tiene un peso de 0,3 g/m² o más, preferiblemente en el intervalo de 0,3 g/m² a 2 g/m². Un peso menor que este límite inferior puede conducir a una resistencia a la corrosión insuficiente, mientras que un peso mayor que el límite superior hace que la capa sea susceptible al pelado cuando se somete a unas condiciones de conformación estrictas.

Una solución de tratamiento preferida para formar la capa de fosfato de zinc es preparar un baño añadiendo una gran cantidad de nitrato magnésico a una solución de tratamiento disponible comercialmente que contiene iones zinc y iones fosfato como componentes principales y que opcionalmente contiene otros iones metálicos que no son zinc, iones nitrato, fluoruros y similares. La cantidad de Mg y la relación de Mg a P en la capa se pueden controlar ajustando la cantidad de nitrato magnésico a añadir, y la cantidad de revestimiento de la capa de fosfato de zinc se puede ajustar variando el tiempo de tratamiento.

De acuerdo con la presente invención, se consiguen suficientes prestaciones sin usar el tratamiento conocido como selladura con cromato que generalmente sigue al tratamiento con fosfato de zinc.

En cuanto a la capa orgánica, ésta está compuesta por una resina orgánica y una o dos clases o más de polvo o coloide seleccionado entre Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, ZrO₂, TiO₂ y SnO₂ considerando la resistencia a la corrosión. La capa orgánica puede contener también un componente ceroso, un pigmento de color, un agente que previene la formación de cascarrilla y similares. El componente ceroso permite trabajar sin aplicar un aceite dependiendo de las condiciones del proceso de conformación. Considerando el hecho de que actualmente se usan ampliamente los revestimientos epoxídicos en los procedimientos de revestimiento por electrodeposición, se prefiere una resina epoxídica a causa de su compatibilidad con el revestimiento electrodepositado y su capacidad para asegurar una adherencia íntima, a la vez que no se impone una limitación particular sobre el tipo de la resina orgánica.

La cantidad de revestimiento de la capa orgánica está en un intervalo de 0,3 g/m² a 2 g/m². Una cantidad de revestimiento menor que el límite inferior de este intervalo da por resultado mejoras insuficientes en cuanto a la capacidad del producto para ser trabajado, mientras que una cantidad de revestimiento mayor que el límite superior del intervalo especificado conduce a una soldabilidad reducida. Cuando se aplica a chapas exteriores de automóviles, la capa orgánica se aplica de manera que la cantidad de revestimiento sea diferente en cada cara de la chapa, por ejemplo, menor que 0,3 g/m² o, preferiblemente cero, en la cara exterior de la chapa y de 0,3 g/m² a 2 g/m² en la cara interior de la chapa, puesto que la capa orgánica hace que el aspecto del electrodeposición de la cara exterior de las chapas externas sea atractivo cuando se aplica en cantidades excesivas. De esta manera se consiguen unas características muy equilibradas.

Cuando se prevé que el acero galvanizado con capa orgánica compuesta se use como chapas externas de automóviles, preferiblemente incluye capas con las construcciones que se describen seguidamente depositadas sobre la cara interior y sobre la cara exterior de la chapa, respectivamente.

Cara interior

Están depositadas secuencialmente una capa de galvanización, una capa de fosfato de zinc en una cantidad de 0,3 g/m² o más, y una capa orgánica en una cantidad de 0,3 g/m² a 2 g/m². La capa de fosfato de zinc contiene Mg en una cuantía tal que el valor de Mg/P (relación ponderal) es de 0,15 o más, y la cantidad de Mg es de 20 mg/m² o más en la capa de fosfato de zinc.

Cara exterior

Están depositadas secuencialmente una capa de galvanización, una capa de fosfato de zinc en una cantidad de 0,3 g/m² o más, y una capa orgánica en una cantidad de 0,3 g/m² o menos. La capa de fosfato de zinc contiene Mg en una cuantía tal que el valor de Mg/P (relación ponderal) es de 0,15 o más, y la cantidad de Mg es de 20 mg/m² o más en la capa de fosfato de zinc. La capa orgánica de la cara exterior puede ser de 0 g/m² o puede no haberse aportado en absoluto.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en sección transversal de una hoja de la presente invención que muestra un lado de la hoja de acero.

Números de referencia: 1, hoja de acero; 2, capa de galvanización; 3, capa de fosfato de zinc y 4, capa orgánica.

Modo mejor de realizar la invención

Aunque en lo que sigue se describen Ejemplos de la presente invención, tales Ejemplos no limitan en modo alguno la invención.

Ejemplos

Para cada hoja de muestra se usó una hoja de acero galvanizado de 0,7 mm de espesor con un valor r (valor de Lankford) de 1,9, que se había revestido en cada cara en una cantidad de Metsuke (peso base) de 30 g/m².

Tratamiento con fosfato de zinc

La superficie de las hojas de muestra se acondicionó (con Pl-Zn fabricado por NIHON PAKERIZING Co., Ltd.) en ambas caras (0,7 g/l de iones Zn, 2,0 g/l de iones Ni, 6,5 g/l de iones fosfato, 6 g/l de iones nitrato y 0,2 g/l de fluoruros) y se añadió nitrato magnésico hexahidratado en varias concentraciones, variando la concentración de iones Mg en el intervalo de 0 a 30 g/l, para preparar el baño de tratamiento. Las hojas de muestra se trataron en el baño en ambas caras. Usando la técnica de pulverización se ajustó la cantidad de revestimiento (en cada cara) variando el tiempo de tratamiento de 1 a 10 segundos.

Depósito de la capa orgánica

Se preparó una resina acuosa mezclando una resina de éster epoxídico modificado con vinilo, un agente de endurecimiento de isocianato en bloque, una cera de polietileno modificado y un pigmento rojo azo condensado (las proporciones de contenido de sólido de cada componente son: 100: 10: 5: 3, respectivamente). No de acuerdo con la invención, a la resina acuosa se añadió sílice coloidal en la cantidad de 16% en peso de contenido de sólidos para formar un revestimiento. Usando un dispositivo de revestimiento con rodillo se aplicó el revestimiento a las dos caras de las hojas de muestra a un peso del revestimiento en seco de 0 a 2,5 g/m² (en cada cara) mientras que se controlaba la velocidad de rotación. Las hojas se calentaron a 150°C para fijar el revestimiento y se enfriaron con agua.

Evaluación del comportamiento

- Las cantidades de Mg y P en la capa de fosfato de zinc se determinaron por análisis de ICP disolviendo completamente la capa. Suponiendo que el fosfato de zinc estaba presente en la forma de estructura de Hopeit, se calculó la cantidad de capa de fosfato de zinc a partir de la cantidad de P.
- La cantidad de la capa orgánica se determinó cuantificando primeramente el Si (no de acuerdo con la invención) por análisis por fluorescencia de rayos X y convirtiendo la composición de la capa orgánica en cantidad de la capa.
- La resistencia a la corrosión se determinó como sigue: las hojas de muestra se enjuagaron con un aceite de enjuagadura comercial y se deformaron con punzón, obteniéndose una pieza en U (anchura de la muestra, 70 mm; BHF = 1 ton; altura de la pieza conformada, 70 mm; radio del punzón usado para formar la pieza, 5 mm; velocidad de conformación 24 spm). Se cortó una pieza pequeña de la porción lateral (en la parte que mira a la matriz) de cada hoja de muestra y se desengrasó. A las superficies de los extremos y la superficie opuesta de cada pieza de la muestra se aplicó una tira de cinta de celofán. Las piezas de las muestras se sometieron al ensayo CCT**. Después de 10 ciclos, se observó el grado de oxidación. Se dieron puntuaciones en una escala de A, B, C y D, en la que A = 0%, B = menos de 1%, C = de 1 a 10% y D = más de 10%.

** Condiciones para el ensayo CCT: se proyecta sobre las muestras solución acuosa atomizada de sal (NaCl al 5%, 35) durante 6 horas; se seca (50°C, h.r. 45%); se pone la muestra en medio húmedo (50%) durante 14 horas; se seca (50°C, h.r. 45%) durante 1 hora. Se repite este ciclo.

ES 2 311 476 T3

- La aptitud del producto para ser trabajado se determinó como la altura máxima a la que se puede proyectar una hoja cuando se conforma con un punzón de cabeza de bola (con una matriz). Las condiciones para el trabajo son las siguientes: BHF, 3 tons; punzón, Φ 40 mm, 40R; blanco, Φ 98 mm. Las puntuaciones se dieron en una escala de A, B, C y D en la que A = más de 17,0 mm; B = de 16,5 a 17,0 mm; C = 16,0 a 16,5 mm; D = menos de 16,0 mm.
- El aspecto del ED se determinó como sigue: cada pieza de muestra se trató con un solución desengrasante alcalina comercial (pH = 10,5, 40°C, sumergida durante 1 min) y luego se sometió al tratamiento de conversión química para automóviles (SURFDINE 2500MZL, fabricada por NIPPON PAINT Co., Ltd.). Seguidamente, se aplicó a las piezas de muestra un revestimiento para automóviles por electrodeposición catiónica (V20, fabricado por NIPPON PAINT Co., Ltd., 20 μ m, calcinado a 170° durante 20 min). Se observó a simple vista el aspecto de las piezas de muestra y se dieron puntuaciones de calificación en una escala de A, B, C y D, en la que A = muy bueno, B = bueno, C = moderadamente desigual y D = malo.
- La adherencia del revestimiento se evaluó como sigue: cada pieza de muestra se trató con una solución desengrasante alcalina comercial (pH = 10,5, 40°C, sumergida durante 1 min) y luego se sometió al tratamiento de conversión química para automóviles (SURFDINE 2500MZL, fabricada por NIPPON PAINT Co., Ltd.). Seguidamente, se aplicó a las piezas de muestra un revestimiento para automóviles por electrodeposición catiónica (V20, fabricado por NIPPON PAINT Co., Ltd., 20 μ m, calcinado a 170° durante 20 min). Las piezas de muestra se dejaron durante un día y una noche y luego se sumergieron en agua caliente a 50°C durante 10 días. Después del período de inmersión, se sacaron las piezas del agua y se hicieron cortes en el revestimiento a modo de rejilla distanciados 1 mm. Cada pieza de muestra se peló quitando el revestimiento con una tira de cinta de celofán. Las calificaciones se hicieron en una escala de A, B, C y D, en la que A = la superficie pelada era de 0%, B = la superficie pelada era de menor que 5%, C = la superficie pelada era de entre 5% y 50% y D = la superficie pelada era mayor que 50%.
- La soldabilidad se determinó usando un electrodo de Cu-Cr de tipo CF (Φ 5 mm) y midiendo el intervalo de corriente óptimo con una presión de soldadura de 200 kgf y un tiempo de soldadura de 13 ciclos. Las calificaciones se hicieron en una escala de A, B, C y D, en la que A = más de 1,5 kA, B = de 1,0 a 1,5 kA, C = de 0,3 a 1,0 kA y D = menor que 0,3 kA.

Aplicabilidad industrial

La presente invención permite proporcionar hojas de acero galvanizado que tienen mejoradas características tales como resistencia a la corrosión y capacidad para ser trabajadas, sin usar tratamientos con cromato. Las hojas de acero de la presente invención no sólo pueden producirse de manera simple, sino que son eficientes en cuanto a costes y son adecuadas para el uso en varias aplicaciones tales como automóviles, electrodomésticos y materiales de construcción.

REIVINDICACIONES

5 1. Una hoja de acero galvanizado provista de un material orgánico compuesto, formada depositando secuencial-
mente sobre al menos una superficie de una hoja de acero una capa de galvanización, una capa de fosfato de zinc en
una cantidad de 0,3 g/m² o más, y una capa orgánica en una cantidad de 0,3 a 2 g/m², conteniendo la capa de fosfato
de zinc Mg en cuantía tal que el valor de Mg/P (relación ponderal) en la capa de fosfato de zinc es de 0,15 o más y la
cantidad de Mg contenida en la capa de fosfato de zinc es de 20 mg/m² o más, **caracterizada** porque la capa orgánica
10 está formada como una capa de material compuesto que contiene un resina orgánica y una o dos o más clases de polvo
o coloide seleccionado entre Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, ZrO₂, TiO₂ y SnO₂.

2. La hoja de acero galvanizado provista de un material orgánico compuesto de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizada porque la capa de fosfato de zinc contiene uno o más de los elementos Ni, Mn, Co, Fe, Cu, Al y Ca.

15 3. La hoja de acero galvanizado provista de un material orgánico compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o
2, **caracterizada** porque la resina es una resina epoxídica o una resina epoxídica modificada.

20 4. La hoja de acero galvanizado provista de un material orgánico compuesto de acuerdo con cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el peso de la capa orgánica sobre una superficie de la hoja de acero es de
0,3 a 2 g/m² y el peso de la capa orgánica sobre la otra superficie de la hoja de acero es menor que 0,3 g/m² o 0 g/m².

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG.1

