

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 412 781**

51 Int. Cl.:

C25D 3/30 (2006.01)

C25D 5/48 (2006.01)

C23C 22/73 (2006.01)

C23C 2/08 (2006.01)

C23C 2/26 (2006.01)

C23C 2/28 (2006.01)

C23C 22/08 (2006.01)

C23C 22/20 (2006.01)

C25D 11/36 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2009 E 09794486 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2312017**

54 Título: **Lámina de acero estañada y proceso para su producción**

30 Prioridad:

10.07.2008 JP 2008179680

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

12.07.2013

73 Titular/es:

**JFE STEEL CORPORATION (100.0%)
2-3, Uchisaiwaicho 2-chome
Chiyoda-kuTokyo 100-0011, JP**

72 Inventor/es:

**SUZUKI, TAKESHI;
NAKAMURA, NORIHIKO y
IWASA, HIROKI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 412 781 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).

ES 2 412 781 T3

DESCRIPCIÓN

Lámina de acero estañada y proceso para su producción

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a láminas de acero estañadas para su uso en latas DI, latas de alimentos, latas de bebidas, y similares, y particularmente se refiere a una lámina de acero estañada que tiene un recubrimiento de conversión química que no contiene cromo (Cr) en la superficie y un método para la fabricación de la misma.

Antecedentes del estado del arte

- 10 Como láminas de acero tratadas en la superficie para su uso en latas, se han utilizado ampliamente láminas de acero estañadas conocidas como "hojalatas". Generalmente en tales láminas de acero estañadas, se forma un recubrimiento de cromato en la superficie estañada de las láminas de acero por tratamiento con cromato, tal como la inmersión de la lámina de acero en una solución acuosa que contiene un compuesto de cromo hexavalente, tal como el ácido dicrómico, o electrólisis de la lámina de acero en la solución. Esto se debe a que, por la formación del recubrimiento de cromato, se puede evitar la oxidación de la superficie estañada que es probable que ocurra debido a un almacenamiento a largo plazo o similar, y se puede suprimir una degradación de la apariencia (amarillamiento)
- 15 y, además, cuando se aplica la laca a la lámina de acero estañada antes de usarla, se evita el fallo cohesivo debido al crecimiento de una capa de óxido de estaño (Sn) y se asegura la adhesión con resinas orgánicas, tales como pinturas, (en lo sucesivo simplemente denominada como adherencia de pintura).

- 20 Por el contrario, teniendo en cuenta los problemas ambientales recientes, el movimiento para la restricción del uso de cromo se ha desarrollado en diversos campos, y se han propuesto también algunas técnicas de tratamiento de conversión química en lugar del tratamiento con cromato de las láminas de acero estañadas para latas.

- 25 Por ejemplo, la literatura de la Patente 1 divulga un método para el tratamiento de la superficie de una lámina de acero estañada. El método incluye la formación de un recubrimiento de conversión química mediante la realización de electrólisis de corriente directa, utilizando la lámina de acero estañada como cátodo en una solución de ácido fosfórico. La literatura de la Patente 2 divulga una solución de conversión química que contiene iones fosfato, uno o más entre cloratos y bromatos, y iones de estaño y que tiene un pH de 3 a 6. La literatura de la Patente 3 divulga un método de tratamiento de la superficie, para hojalatas, que incluye la aplicación de uno o más entre fosfatos de calcio, fosfatos de magnesio, y fosfatos de aluminio de manera que el espesor del recubrimiento es de $15 \mu\text{g} / \text{m}^2$ o inferior. La literatura de la patente 4 divulga una lámina de acero tratada en la superficie, para contenedores, que tiene sucesivamente una capa de difusión de hierro (Fe) - níquel (Ni), una capa de Ni, y una capa de aleación de Ni-Sn, una capa de Sn no aleada y que tiene además de 1 a $100 \text{mg} / \text{m}^2$ de una capa de recubrimiento de fosfato en términos de fósforo (P) en la superficie de la lámina de acero.
- 30

Sin embargo, los recubrimientos de conversión química divulgados en la literatura de las Patente 1 a 4 no pueden evitar una degradación de la apariencia o una reducción en la adherencia de la pintura provocadas por la oxidación de la superficie estañada, en comparación con los recubrimientos convencionales de cromato.

- 35 En contraste, la literatura de la Patente 5 divulga un método para la fabricación de una lámina de acero estañada que incluye el enchape de una lámina de acero con estaño, por medio de la inmersión de la lámina de acero estañada en una solución de conversión química que contiene iones de estaño y iones fosfato o someter la lámina de acero a electrólisis catódica en una solución de conversión química, y a continuación, el calentamiento de la misma a $60 - 200^\circ \text{C}$ para formar un recubrimiento de conversión química, suprimiendo de ese modo una
- 40 degradación de la apariencia y una reducción en la adherencia de la pintura provocadas por la oxidación de la superficie estañada hasta un grado igual o mayor que el grado de supresión obtenido por recubrimientos de cromato convencionales.

Listado de citaciones

Literatura de patentes

- 45 LP 1: publicación de la solicitud de patente japonesa examinada No. 55-24516

LP 2: publicación de la solicitud de patente japonesa examinada No. 58-41352

LP 3: publicación de la solicitud de patente japonesa no examinada No. 49-28539

LP 4: publicación de la solicitud de patente japonesa no examinada No. 2.005 - 29808

Resumen de la invención

Problema técnico

5 Sin embargo, el método divulgado en la literatura de Patente 5 tiene el problema de que se requiere una unidad de calefacción utilizada posteriormente a la conversión química y por lo tanto el costo de conversión química es alto.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una lámina de acero estañada, sin el uso de Cr, que puede suprimir la degradación de la apariencia y una reducción en la adherencia de la pintura provocada por la oxidación de la superficie estañada y que puede ser sometida a tratamiento de conversión química a bajo costo y un método para la fabricación de la misma.

10 Solución al problema

15 Los presentes inventores han llevado a cabo repetidamente extensas investigaciones sobre una lámina de acero estañada, sin el uso de Cr, que puede suprimir la degradación de la apariencia y una reducción de la adherencia de la pintura provocada por la oxidación de la superficie estañada y que pueden ser sometida a tratamiento de conversión química a bajo costo. Como resultado, los presentes inventores han encontrado que cuando una lámina de acero estañada que tiene una capa de revestimiento metálico que contiene Sn sobre la superficie de la lámina de acero, se logra un primer recubrimiento de conversión química que contiene P y Sn en la capa de revestimiento metálico que contiene Sn, y un segundo recubrimiento de conversión química que contiene P y aluminio (Al) sobre el primer recubrimiento de conversión química, se pueden suprimir la degradación de la apariencia y la reducción en la adherencia de la pintura sin calentamiento después del tratamiento de conversión química.

20 La presente invención se ha realizado sobre la base de tal hallazgo y proporciona una lámina de acero estañada (de acuerdo con la reivindicación 1) que incluye una capa de revestimiento metálico que contiene Sn en la que la masa por unidad de área de Sn es de 0,05 a 20 g / m² y que está dispuesta sobre al menos una superficie de la lámina de acero; un primer recubrimiento de conversión química que contiene P y Sn, en el que la masa por unidad de área de P es de 0,3 a 10 mg / m², y que está dispuesto sobre la capa de revestimiento metálico que contiene Sn; y un
25 segundo recubrimiento de conversión química que contiene P y Al, en el que la masa por unidad de área de P es de 1,2 a 10 mg / m² y la masa por unidad de área de Al es de 0,24 a 8,7 mg / m², y que está dispuesta sobre el primer recubrimiento de conversión química.

30 Una lámina de acero estañada de acuerdo con la presente invención puede ser fabricada por medio del método de acuerdo con la reivindicación 2: un método que incluye la formación de una capa de revestimiento metálico que contiene Sn sobre al menos una superficie de una lámina de acero de tal manera que la masa por unidad de área de Sn es de 0,05 a 20 g / m², la inmersión de la lámina de acero en una solución de conversión química que contiene iones de estaño tetravalentes y iones fosfato o electrolizar catódicamente la lámina de acero en la solución de conversión química, la inmersión de la lámina de acero en una solución de conversión química que contiene 5 a 200
35 g / L de fosfato de aluminio monobásico y que tiene un pH de 1,5 a 2,4 o electrolizar catódicamente la lámina de acero en esta solución de conversión química, y a continuación, secar la lámina de acero.

En el método de la presente invención, el secado se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura inferior a 60° C.

Efectos ventajosos de la invención

40 La presente invención ha hecho posible la fabricación de una lámina de acero estañada, sin el uso de Cr, que puede suprimir la degradación de la apariencia y la reducción en adherencia de la pintura provocadas por la oxidación de la superficie estañada, no requiere una instalación especial de calefacción, y puede ser sometida a tratamiento de conversión química a bajo costo. Un recubrimiento de conversión química de la lámina de acero estañada de la invención se puede formar en una alta velocidad de línea de 300 m / minuto o de forma más similar como en el caso del tratamiento actual con cromato.

Descripción de las realizaciones

45 Una lámina de acero estañada de acuerdo con la presente invención incluye sucesivamente una capa de revestimiento metálico que contiene Sn, un primer recubrimiento de conversión química que contiene P y Sn, y un segundo recubrimiento de conversión química que contiene P y Al en al menos una superficie de una lámina de acero general laminada en frío para latas usando acero bajo en carbono o acero muy bajo en carbono. A continuación, se describirán los detalles.

50 (1) Capa de revestimiento metálico que contiene Sn

ES 2 412 781 T3

5 En primer lugar, con el fin de proporcionar resistencia a la corrosión, se forma la capa de revestimiento metálico que contiene Sn sobre al menos una superficie de la lámina de acero. En este caso, la masa por unidad de área de Sn tiene que ser de $0,05 \text{ g / m}^2$. Esto es porque cuando la masa por unidad de área de Sn es inferior a $0,05 \text{ g / m}^2$, la resistencia a la corrosión es pobre y cuando la masa por unidad de área de Sn supera los 20 g / m^2 , se incrementa el espesor de la capa de revestimiento metálico, lo que provoca un aumento en el costo. Aquí, la masa por unidad de área de Sn se puede medir por coulometría o por análisis de la superficie mediante el uso de rayos X de fluorescencia.

10 La capa de revestimiento metálico que contiene Sn no está particularmente limitada y es preferiblemente una capa de revestimiento metálico, tal como una capa de revestimiento metálico que contiene una capa de Sn (en lo sucesivo denominada como capa de Sn), una capa de revestimiento metálico que tiene una estructura de dos capas en la que se forma una capa de Sn sobre una capa de Fe-Sn (denominada en lo sucesivo como capa de Fe-Sn / capa de Sn), una capa de revestimiento metálico que tiene una estructura de dos capas en la que se forma una capa de Sn sobre una capa de Fe-Sn-Ni (denominada en lo sucesivo como capa de Fe-Sn-Ni / capa de Sn), o una capa de revestimiento metálico que tiene una estructura de tres capas en la que una capa de Fe-Sn-Ni y una capa de Sn se forman sucesivamente sobre una capa de Fe-Ni (denominada en lo sucesivo como capa de Fe-Ni / capa de Fe-Sn-Ni / capa de Sn).

15 La capa de revestimiento metálico que contiene Sn puede ser una capa enchapada continua o una capa discontinua con un patrón de puntos.

20 La capa de revestimiento metálico que contiene Sn puede ser formada por medio de un proceso conocido. Por ejemplo, la capa de revestimiento metálico que contiene Sn se puede formar mediante electrodeposición de una lámina de acero con Sn usando un baño de revestimiento metálico habitual de fenolsulfonato de estaño, un baño de revestimiento metálico de metanosulfonato de estaño, o un baño de revestimiento metálico de haluro de estaño de tal manera que la masa por unidad de área sea de $2,8 \text{ g / m}^2$, llevando a cabo un tratamiento de reflujo a una temperatura igual o mayor que el punto de fusión del Sn, es decir, $231,9^\circ \text{ C}$, para formar una capa de revestimiento metálico de una capa de Fe-Sn / capa de Sn, llevando a cabo una electrólisis catódica de $1 \text{ a } 3 \text{ A / dm}^2$ en una solución acuosa de carbonato de sodio de $10 \text{ a } 15 \text{ g/L}$ con el fin de remover una película de óxido de Sn formada sobre la superficie después del tratamiento de reflujo, y lavando la lámina de acero con agua. La capa de recubrimiento metálico que contiene Ni entre las capas de recubrimiento metálico que contiene Sn descritas anteriormente puede ser formada recubriendo una lámina de acero con níquel antes del estañado y, según sea necesario, realizar un tratamiento de recocido o la realización de un tratamiento de reflujo o similar después del recubrimiento con estaño.

(2) Primer recubrimiento de conversión química

35 A continuación, se proporciona el primer recubrimiento de conversión química, que contiene P y Sn, sobre la capa de revestimiento metálico que contiene Sn. Esto se debe a que, con el fin de formar de manera eficiente un recubrimiento de conversión química a una alta velocidad de línea de 300 m / minuto o más, se utiliza una solución de conversión química que contiene iones de estaño tetravalentes y iones fosfato como se describe en detalle más adelante, de manera similar como en el caso del tratamiento actual de cromato. En este caso, la masa por unidad de área de P en el recubrimiento de conversión química tiene que ser de $0,3 \text{ a } 10 \text{ mg / m}^2$. Esto es porque, cuando la masa por unidad de área de P es menor que $0,3 \text{ mg / m}^2$, la cobertura de la superficie del recubrimiento se vuelve insuficiente, y por lo tanto un efecto de la supresión de la oxidación de la superficie estañada se torna insuficiente y cuando la masa por unidad de área de P excede de 10 mg / m^2 , es probable que ocurra la falla de cohesión del recubrimiento, y por lo tanto es probable que se deteriore la apariencia y es probable que disminuya la adhesión de la pintura.

45 El primer recubrimiento de conversión química se puede formar mediante la inmersión de la lámina de acero recubierta en una solución de conversión química que contiene iones de estaño tetravalentes y iones fosfato o mediante electrólisis catódica de la lámina de acero recubierta en la solución de conversión química. La lámina de acero se puede lavar con agua después del tratamiento de inmersión o el tratamiento de electrólisis catódica. Aquí, la razón por la cual se utiliza la solución de conversión química que contiene iones de estaño tetravalentes y iones fosfato es para formar el recubrimiento de conversión química a una alta velocidad de línea de 300 m / minuto o más como se describió anteriormente. Más específicamente, se pueden añadir iones de estaño tetravalentes que tienen una alta solubilidad y un mayor número de iones de estaño tetravalentes en comparación con el caso de los iones de estaño divalentes. Por otra parte, puesto que los iones de estaño tetravalentes se reducen hasta iones de estaño divalentes cerca de la superficie del estaño por los electrones emitidos con la disolución de la superficie de estaño, se generan iones de estaño divalentes de alta concentración cerca de la superficie estañada, y por lo tanto se acelera la reacción. Por otra parte, cuando se lleva a cabo el tratamiento de electrólisis catódica, la reducción de los iones de estaño tetravalentes hasta iones de estaño divalentes se acelera y también se acelera una reacción de reducción de protones para aumentar el pH cerca de la superficie estañada para favorecer así la deposición por precipitación del fosfato ácido de estaño (II) insoluble, o de fosfato de estaño (II), y por lo tanto la reacción se acelera aún más. Por consiguiente, cuando se utiliza la solución de conversión química que contiene iones de estaño

ES 2 412 781 T3

tetravalentes y iones fosfato, el recubrimiento de conversión química se forma de manera eficiente en un corto período de tiempo.

5 Al igual que la solución de conversión química que contiene iones de estaño tetravalentes y iones fosfato, se menciona una solución acuosa que contiene 0,5 a 5 g / L de cloruro estánico pentahidratado y de 1 a 80 g / L de ácido ortofosfórico.

(3) Segundo recubrimiento de conversión química

10 Por último, se proporciona el segundo recubrimiento de conversión química que contiene P y Al sobre el primer recubrimiento de conversión química descrito anteriormente. Esto es porque cuando se forma un recubrimiento de conversión química que contiene P y Al, se puede suprimir una degradación de la apariencia y una reducción de la adherencia de la pintura hasta un grado igual o mayor que un grado de supresión obtenido por recubrimientos de cromato convencionales simplemente por secado a bajas temperaturas sin calentar positivamente después de un tratamiento de conversión química. La razón de lo anterior no es clara, pero se considera que reside en que se forma un recubrimiento de conversión química denso de fosfato que tiene propiedades de barrera más fuertes a la oxidación de la capa estañada por la introducción de Al en el recubrimiento de conversión química. En este caso, la masa por unidad de área de P en el recubrimiento de conversión química tiene que ser de 1,2 a 10 mg / m² y la masa por unidad de área de Al en el mismo tiene que ser 0,24 a 8,7 mg / m². Esto es porque cuando la masa por unidad de área de P es inferior a 1,2 mg / m² o la masa por unidad de área de Al es inferior a 0,24 mg / m², un efecto de supresión de la oxidación de la superficie estañada se vuelve insuficiente, y por lo tanto se deteriora la apariencia y la adherencia de la pintura disminuye con el tiempo y cuando la masa por unidad de área de P excede los 10 mg / m², se produce por sí mismo el fallo de cohesión del recubrimiento, y por lo tanto es probable que disminuya la adherencia de la pintura. El límite superior de la masa por unidad de área de Al de 8,7 mg / m² es un valor derivado estequiométricamente cuando la cantidad total del recubrimiento está ocupada por fosfato de aluminio tribásico. Cuando la masa por unidad de área P es inferior a 10 mg / m², el valor no excede este valor. Aquí, la masa por unidad de área de P o la masa por unidad de área de Al en el recubrimiento de conversión química se puede medir mediante análisis de la superficie usando rayos X de fluorescencia.

30 El segundo recubrimiento de conversión química se puede formar mediante la inmersión de la lámina de acero que tiene el primer recubrimiento de conversión química en una solución de conversión química que contiene de 5 a 200 g / L de fosfato de aluminio monobásico y que tiene un pH de 1,5 a 2,4 o mediante electrólisis catódica de la lámina de acero que tiene el primer recubrimiento de conversión química en esta solución de conversión química, y a continuación, el secado de la lámina de acero. Después del tratamiento de inmersión o del tratamiento de electrólisis catódica, la lámina de acero se puede lavar con agua, y después se puede secar. En este caso, con base en la siguiente razón, se utiliza la solución de conversión química que contiene de 5 a 200 g / L de fosfato de aluminio monobásico y que tiene un pH de 1,5 a 2,4. Más específicamente, cuando el contenido del fosfato de aluminio monobásico es inferior a 5 g / L, la masa por unidad de área de Al en el recubrimiento no es suficiente y no se obtienen fuertes propiedades de barrera a la oxidación de la capa estañada. Cuando el contenido del fosfato de aluminio monobásico excede de 200 g / L, la estabilidad de la solución de conversión química se deteriora, se forma un precipitado en la solución de conversión química y se adhiere a la superficie de la lámina de acero estañada, lo que provoca una degradación de la apariencia y una reducción de la adherencia de la pintura. Por otra parte, cuando el pH de la solución de conversión química es inferior a 1,5, la deposición del recubrimiento se vuelve difícil y no se puede garantizar una masa suficiente por unidad de área, incluso cuando el tiempo de tratamiento es extremadamente prolongado a varios 10 segundos. Cuando el pH de la solución de conversión química excede de 2,4, la deposición del recubrimiento se produce rápidamente y por lo tanto el control de la masa por unidad de área se vuelve difícil. El secado se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura inferior a 60° C. Esto es debido a que el recubrimiento de conversión química formado por medio del método de fabricación de la invención puede suprimir suficientemente la oxidación de la capa estañada incluso cuando una temperatura de secado es inferior a 60° C, y por lo tanto es innecesaria una instalación particular de calefacción. En la invención, la temperatura de secado es la temperatura máxima de la lámina de acero.

50 Con el fin de permitir que la masa por unidad de área de P alcance 1,2 a 10 mg / m² en un corto período de tiempo, se ajusta preferiblemente la cantidad de fosfato de aluminio monobásico entre 60 y 120 g / L. Con el fin de ajustar la masa por unidad de área de P entre 1,2 y 10 mg / m² en una alta velocidad de línea, es más preferible el tratamiento de electrólisis catódica que el tratamiento de inmersión, y es más preferible generar gas hidrógeno por electrólisis catódica para consumir protones cerca de la interfaz entre la superficie estañada y la solución de conversión química para así aumentar a la fuerza el pH. Por otra parte, a la solución de conversión química, se le puede mezclar de 1 a 20 g / L de ácido ortofosfórico con el fin de ajustar el pH o aumentar la velocidad de reacción como se describe a continuación.

55 El pH de la solución de conversión química se puede ajustar mediante la adición de ácido o álcali, tal como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, o hidróxido de sodio. A la solución de conversión química, se le pueden añadir apropiadamente un promotor tal como FeCl₂, NiCl₂, FeSO₄, NiSO₄, clorato de sodio, o sal de nitrito; un agente de grabado tal como un ión flúor, y/o un tensoactivo tal como lauril sulfato de sodio o acetilén glicol. La temperatura de

ES 2 412 781 T3

la solución de conversión química se ajusta preferiblemente en 70° C o más. Esto es porque cuando la temperatura se ajusta en 70° C o más, la velocidad de reacción aumenta con el aumento de la temperatura y se puede lograr el tratamiento a una velocidad superior de la línea. Sin embargo, cuando la temperatura es excesivamente alta, la velocidad de evaporación de la humedad de la solución de conversión química se incrementa y la composición de la solución de conversión química cambia con el tiempo. Por lo tanto, la temperatura de la solución de conversión química es preferiblemente de 85° C o inferior.

Como se divulga en la literatura de la Patente 5, cuando se somete una lámina de acero al tratamiento de inmersión o al tratamiento de electrólisis catódica en una solución de conversión química que contiene iones estaño y iones fosfato para formar un recubrimiento de conversión química de una sola capa, la lámina de acero necesita ser calentada entre 60 y 200° C después del tratamiento de conversión química. Sin embargo, como en el caso de la lámina de acero estañada de la invención, cuando se forma el segundo recubrimiento de conversión química sobre el primer recubrimiento de conversión química formada utilizando la solución de conversión química que contiene iones estaño y iones fosfato mediante la realización adicional de un tratamiento de inmersión en una solución de conversión química que contiene fosfato de aluminio monobásico o electrólisis catódica en la solución de conversión química, la lámina de acero no necesita ser calentada de manera positiva después del tratamiento de conversión química. Por lo tanto, no es necesaria una instalación de calefacción y el tratamiento de conversión química se puede realizar a bajo costo.

Como se describió anteriormente, teniendo en cuenta que el tratamiento actual con cromato se realiza generalmente a una velocidad de la línea de 300 m / minuto o más, y la productividad es muy alta, es preferible que se lleve a cabo un nuevo tratamiento de conversión química en lugar del tratamiento con cromato al menos a la velocidad actual de la línea. Esto es porque cuando el tiempo de tratamiento se prolonga, se debe aumentar el tamaño del tanque de tratamiento o se debe incrementar el número de los tanques, lo que provoca un aumento en el costo de la instalación o el costo de mantenimiento de los mismos. Para llevar a cabo el tratamiento de conversión química a una velocidad de la línea de 300 m / minuto o más, sin la reconstrucción de la instalación, el tiempo de tratamiento se ajusta preferiblemente en 2,0 segundos o menos en total similitud como en el tratamiento actual con cromato. El tiempo de tratamiento es más preferiblemente de 1 segundo o inferior. Cuando el tratamiento de inmersión o el tratamiento de electrólisis catódica se lleva a cabo en la solución de conversión química de la invención descrita anteriormente, el tratamiento se puede realizar a la velocidad actual de la línea de 300 m / minuto o más. La densidad de corriente durante el tratamiento de electrólisis catódica se ajusta preferiblemente a 10 A / dm² o inferior.

Esto es porque cuando la densidad de corriente excede los 10 A / dm², los cambios en la masa por unidad de área con respecto a los cambios en la densidad de corriente se vuelven altos, lo que hace que sea difícil garantizar una masa estable por unidad de área. Con el fin de formar un recubrimiento de conversión química, existe un método que utiliza la aplicación o el tratamiento de electrólisis anódica además del tratamiento de inmersión o del tratamiento de electrólisis catódica. Sin embargo, es probable que el tratamiento anterior cause una desigualdad en la superficie de reacción, lo que hace que sea difícil obtener una apariencia uniforme y, en el último método, es probable que se deposite el recubrimiento en forma de polvo, y por lo tanto es probable que ocurra una degradación de la apariencia o una degradación de adherencia de la pintura. Por lo tanto, estos métodos no son preferibles.

Ejemplos

Se utilizó como materia prima para la lámina de acero, una lámina de acero A: una lámina de acero laminada en frío con bajo contenido de carbono que tiene un espesor de lámina de 0,2 mm; o una lámina de acero B: una lámina de acero obtenida mediante la formación de una capa niquelada en ambas superficies de una lámina de acero laminada en frío con bajo contenido de carbono que tiene un espesor de lámina de 0,2 mm y una masa por unidad de área de 100 mg / m² usando un baño de Watts, y a continuación, recocido de la lámina de acero a 700° C en una atmósfera que contiene 10% en volumen de H₂ y 90% en volumen de N₂ para difundir el níquel en la lámina de acero. A continuación, se formó una capa de Sn usando un baño de estañado comercialmente disponible con la masa por unidad de área de Sn que se muestra en la Tabla 3, y luego las capas de Sn se someten a reflujo a una temperatura igual o mayor que el punto de fusión del Sn, formando así una capa de revestimiento metálico que contiene Sn de la capa de Fe-Sn / capa de Sn sobre la lámina de acero A y la formación de una capa de revestimiento metálico que contiene Sn de la capa de Fe-Ni / capa de Fe-Ni-Sn / capa de Sn sobre la lámina de acero B.

A continuación, con el fin de remover una película de óxido de Sn de la superficie formada por reflujo, se realizó una electrólisis catódica a una densidad de corriente de 1 A/dm² en una solución de carbonato de sodio de 10 g / L que tiene una temperatura del baño de 50° C. Después de eso, se llevó a cabo un tratamiento de inmersión en un tiempo de tratamiento que se muestra en las Tablas 1 y 2 o se llevó a cabo un tratamiento de electrólisis catódica a una densidad de corriente y un tiempo de tratamiento que se muestran en las Tablas 1 y 2 utilizando una solución de conversión química que contiene ácido ortofosfórico y cloruro estánico pentahidratado y que tiene una temperatura como se muestra en las Tablas 1 y 2. Luego, se realizó un escurrimiento mediante un rodillo escurridor, y luego se llevó a cabo un lavado con agua. Posteriormente, se realizó un tratamiento de inmersión en un tiempo de tratamiento que se muestra en las Tablas 1 y 2 o se llevó a cabo un tratamiento de electrólisis catódica a una densidad de corriente y un tiempo de tratamiento que se muestra en las Tablas 1 y 2 utilizando una solución de conversión

ES 2 412 781 T3

- química que contiene ácido ortofosfórico y fosfato de aluminio monobásico y que tiene un pH y una temperatura como se muestra en las Tablas 1 y 2. Luego, se realizó un escurrimiento mediante un rodillo escurridor, y luego se llevó a cabo un lavado con agua. A continuación, se secaron las láminas de acero a temperatura ambiente usando un soplador de uso general o se secó usando aire caliente a 70° C, produciendo con ello las muestras Nos. 1 a 22
- 5 de una lámina de acero estañada que tiene un primer recubrimiento de conversión química y un segundo recubrimiento de conversión química. En la producción de las mismas, se ajustó el pH de las soluciones de conversión química que se muestran en las Tablas 1 y 2 con ácido o álcali.
- A continuación, después de que se formara cada capa o recubrimiento, se midieron la masa por unidad de área de Sn en la capa de recubrimiento que contiene Sn, la masa por unidad de área de P en el primer recubrimiento de conversión química, y la masa por unidad de área de P y la masa por unidad de área de Al en el segundo recubrimiento de conversión química por medio del método anteriormente descrito. Además, se evaluaron las láminas de acero estañadas producidas por la apariencia inmediatamente después de la producción, la cantidad de la película de óxido de Sn y la apariencia después de un almacenamiento a largo plazo, la adherencia de la pintura, y la resistencia a la corrosión por medio de los métodos siguientes.
- 10
- 15 Apariencia inmediatamente después de la producción: Se observó visualmente el aspecto de las láminas de acero estañadas inmediatamente después de la producción y se evaluó de la siguiente manera. Luego, cuando se evaluó como A o B, el aspecto era bueno.
- A: Excelente aspecto en el que no está presente un depósito en polvo sobre la superficie y se mantiene el brillo metálico
- 20 B: Excelente aspecto en el que no está presente un depósito en polvo sobre la superficie, pero la superficie es ligeramente blanquecina
- C: Apariencia irregular en la que está presente localmente un depósito en polvo sobre la superficie y la superficie es ligeramente blanquecina
- D: Apariencia blanquecina en la que está presente una gran cantidad de depósitos en polvo sobre la superficie.
- 25 Cantidad de película de óxido de Sn y apariencia después de un almacenamiento a largo plazo: Las láminas de acero estañadas se almacenaron durante 10 días bajo un ambiente de 60° C y una humedad relativa del 70%. A continuación, se observó visualmente la apariencia y también se evaluó la cantidad de la película de óxido de Sn formada sobre la superficie de la siguiente manera por medio de electrólisis con una densidad de corriente de 25 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ en una solución de electrolisis que era una solución de HBr 1/1000 N, y se determinó la cantidad de electricidad requerida para la reducción electroquímica. Cuando se evaluó como A o B, la cantidad de película de óxido de Sn después de un almacenamiento a largo plazo era pequeña y la apariencia también era buena.
- 30
- A: Cantidad eléctrica para la reducción de menos de 2 mC / cm^2 , Apariencia excelente (mejor que en el caso de un material tratado con cromato).
- 35 B: Cantidad eléctrica para la reducción de 2 mC / cm^2 o más e inferior a 3 mC / cm^2 , Excelente apariencia (equivalente a aquella en el caso de un material tratado con cromato).
- C: Cantidad eléctrica para la reducción de 3 mC / cm^2 o más e inferior a 5 mC / cm^2 , apariencia ligeramente amarillenta.
- D: Cantidad eléctrica para la reducción de 5 mC / cm^2 o más, apariencia amarillenta clara.
- 40 Adherencia de la pintura: Se aplicó una pintura epóxica de fenol a las láminas de acero estañadas inmediatamente después de la producción de manera que la masa por unidad de superficie fue de 50 mg / dm^2 y, a continuación, se curaron a 210° C durante 10 minutos. Posteriormente, los dos láminas de acero estañadas pintadas se laminaron de modo que las superficies recubiertas quedaron enfrentadas entre sí con una película de adherencia de nilón interpuesta entre ellas, y se unieron a presión entre sí bajo las condiciones de unión de una presión de $2,94 \times 10^5$ Pa, una temperatura de 190° C, y un tiempo de unión a presión de 30 segundos. A continuación, se dividió el laminado en piezas de ensayo que tienen un ancho de 5 mm. Luego, se arrancaron las piezas del ensayo usando una máquina de ensayo de tracción, y luego se evaluaron de la siguiente manera, mediante la medición de la fuerza requerida. Cuando se evaluó como A o B, la adherencia de la pintura fue buena. También se llevó a cabo la misma evaluación de adherencia de la pintura después de que las láminas de acero estañadas permanecieron almacenadas durante seis meses en condiciones de temperatura ambiente.
- 45
- 50 A: 19,6 N (2 kgf) o más (equivalente a aquella en el caso de un material tratado con cromato para latas de soldadura).

ES 2 412 781 T3

B: 3,92 N (0,4 kgf) o más e inferior a 19,6 N (equivalente a aquella en el caso de un material tratado con cromato para latas de soldadura).

C: 1,96 N (0,2 kgf) o más e inferior a 3,92 N

D: Inferior a 1,96 N (0,2 kgf).

- 5 Resistencia a la corrosión: Se aplicó una pintura epóxica de fenol a las láminas de acero estañadas de manera que la masa por unidad de superficie fue de 50 mg / dm^2 y, a continuación, se curaron a 210° C durante 10 minutos. Posteriormente, se sumergieron las láminas de acero en un jugo de tomate disponible en el comercio a 60° C durante 10 días. A continuación, se evaluaron visualmente la remoción de la pintura y la generación de herrumbre. Cuando se evaluaron como A o B, la resistencia a la corrosión era buena.
- 10 A: No hay remoción de la pintura y no hay generación de herrumbre
- B: No hay remoción de la pintura, pero si generación muy leve de herrumbre en forma de puntos (equivalente a aquella en el caso de un material tratado con cromato).
- C: No hay remoción de la pintura, pero hay generación de una ligera herrumbre
- D: Remoción de la pintura y generación de herrumbre.
- 15 Los resultados se muestran en la Tabla 3. En todas las muestras Nos. 1 a 17 como las láminas de acero estañadas de la invención, la apariencia inmediatamente después de la producción y después del almacenamiento a largo plazo es buena y la cantidad de película de óxido de Sn después de un almacenamiento a largo plazo es pequeña, lo que demuestra que las muestras tienen una excelente adherencia de la pintura y resistencia a la corrosión.

Tabla 1.

Muestra No.	Lámina de acero como materia prima	Condiciones para formar el primer recubrimiento de conversión química						Condiciones para formar el segundo recubrimiento de conversión química						Secado		Observaciones
		Solución de conversión			Electrólisis catódica (inmersión)			Solución de conversión			Electrólisis catódica (inmersión)			Método	Temperatura pico de la lámina (°C)	
		Cantidad de ácido ortofosfórico (g/L)	Cantidad de cloruro estánico pentahidratado (g/L)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Tiempo (segundos)	Cantidad de ácido ortofosfórico (g/L)	Cantidad de fosfato de aluminio monobásico (g/L)	pH	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Tiempo (segundos)				
1	A	6,0	0,7	60	Inmersión	1,0	8,5	18,0	1,74	70	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
2	A	6,0	2,7	60	5	1,0	4,2	18,0	1,97	70	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
3	A	3,0	0,7	60	Inmersión	0,5	3,0	18,0	2,08	70	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
4	A	6,0	2,7	60	5	1,0	3,0	54,0	2,12	80	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
5	A	3,0	0,7	60	Inmersión	0,5	20,0	18,0	1,60	60	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
6	A	6,0	0,7	60	Inmersión	1,0	8,5	18,0	1,74	50	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
7	A	3,0	0,7	60	Inmersión	0,5	8,5	60,0	1,80	50	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
8	A	6,0	2,7	60	3	1,0	8,5	80,0	1,74	50	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	

(continuación)

Muestra No.	Lámina de acero como materia prima	Condiciones para formar el primer recubrimiento de conversión química						Condiciones para formar el segundo recubrimiento de conversión química						Secado		Observaciones
		Solución de conversión			Electrólisis catódica (inmersión)			Solución de conversión			Electrólisis catódica (inmersión)			Método	Temperatura pico de la lámina (°C)	
		Cantidad de ácido ortofosfórico (g/L)	Cantidad de cloruro estánico pentahidratado (g/L)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Tiempo (segundos)	Cantidad de ácido ortofosfórico (g/L)	Cantidad de fosfato de aluminio monobásico (g/L)	pH	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Tiempo (segundos)				
9	A	6,0	2,7	60	3	1,0	8,5	120,0	1,74	50	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
10	A	6,0	2,7	60	3	1,0	8,5	200,0	1,74	50	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
11	A	3,0	0,7	60	Inmersión	0,5	1,0	60,0	2,00	50	4	0,5	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
12	A	6,0	0,7	60	Inmersión	1,0	8,5	60,0	1,80	50	4	1,0	Secado por aire caliente	70	Ej. de la invención	
13	A	6,0	0,7	60	Inmersión	1,0	8,5	60,0	1,80	70	Inmersión	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
14	A	6,0	0,7	60	Inmersión	1,0	8,5	18,0	1,74	70	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
15	B	6,0	0,7	60	Inmersión	1,0	8,5	18,0	1,74	70	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	
16	A	3,0	0,7	60	Inmersión	0,5	8,5	18,0	1,74	70	4	1,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ej. de la invención	

(continuación)

Muestra No.	Condiciones para formar el primer recubrimiento de conversión química				Condiciones para formar el segundo recubrimiento de conversión química				Secado		Observaciones				
	Solución de conversión				Solución de conversión				Método	Temperatura pico de la lámina (°C)					
	Electrólisis catódica (inmersión)		Electrólisis catódica (inmersión)		Temperatura (°C)	pH	Cantidad de ácido ortofosfórico (g/L)	Cantidad de fosfato de aluminio monobásico (g/L)				Densidad de corriente (A/dm ²)	Tiempo (segundos)		
17	B	3,0	0,7	60					Inmersión	0,5	8,5			18,0	1,74

Tabla 2

Muestra No.	Condiciones para formar el primer recubrimiento de conversión química				Condiciones para formar el segundo recubrimiento de conversión química				Secado		Observaciones				
	Solución de conversión				Solución de conversión				Método	Temperatura pico de la lámina (°C)					
	Electrólisis catódica (inmersión)		Electrólisis catódica (inmersión)		Temperatura (°C)	pH	Cantidad de ácido ortofosfórico (g/L)	Cantidad de fosfato de aluminio monobásico (g/L)				Densidad de corriente (A/dm ²)	Tiempo (segundos)		
18	A	6,0	0,7	60					Inmersión	1,0	8,5			1,0	1,7
19	A	6,0	0,7	60	Inmersión	1,0	8,5	250,0	2,00	70	4	2,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ejemplo comparativo

(continuación)

Muestra No.	Lámina de acero como materia prima	Condiciones para formar el primer recubrimiento de conversión química						Condiciones para formar el segundo recubrimiento de conversión química						Secado		Observaciones		
		Solución de conversión			Electrólisis catódica (inmersión)			Solución de conversión			Electrólisis catódica (inmersión)			Método	Temperatura pico de la lámina (°C)			
		Cantidad de ácido ortofosfórico (g/L)	Cantidad de cloruro estánico pentahidratado (g/L)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Tiempo (segundos)	Cantidad de ácido ortofosfórico (g/L)	Cantidad de fosfato de aluminio monobásico (g/L)	pH	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Tiempo (segundos)						
20	A	3,0	0,7	60	Inmersión	1,0	8,5	60,0	1,30	85	4	10,0	Soplador	Temperat. ambiente	Ejemplo comparativo			
21	A	6,0	0,7	60	Inmersión	1,0	8,5	60,0	2,50	50	4	0,5	Soplador	Temperat. ambiente	Ejemplo comparativo			
22	A	6,0	2,7	60	5	1,0	No se usó									Soplador	Ambiente	Ejemplo comparativo

Tabla 3

Muestra No.	Capa de recubrimiento que contiene Sn	Primer recubrimiento de conversión química	Segundo recubrimiento de conversión química		Apariencia inmediatamente después de la producción	Cantidad de película de óxido de Sn y apariencia después de almacenamiento por un largo periodo	Adherencia de la pintura		Resistencia a la corrosión	Observaciones
	Masa por unidad de área de Sn (g/m ²)	Masa por unidad de área de P (mg/m ²)	Masa por unidad de área de P (mg/m ²)	Masa por unidad de área de Al (mg/m ²)			Inmediatamente después de la producción	Seis meses después		
1	2,8	1,00	3,20	1,70	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención
2	2,8	8,50	4,50	2,39	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención
3	2,8	0,32	6,50	3,45	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención
4	2,8	8,50	9,50	5,13	B	A	B	B	B	Ejemplo de la invención
5	2,8	0,32	1,25	0,64	A	B	B	B	A	Ejemplo de la invención
6	2,8	1,00	2,50	1,38	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención
7	2,8	0,32	4,50	2,43	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención
8	2,8	6,50	6,00	3,30	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención
9	2,8	6,50	7,50	4,28	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención

(continuación)

Muestra No.	Capa de recubrimiento que contiene Sn	Primer recubrimiento de conversión química	Segundo recubrimiento de conversión química		Apariencia inmediatamente después de la producción	Cantidad de película de óxido de Sn y apariencia después de almacenamiento por un largo periodo	Adherencia de la pintura		Resistencia a la corrosión	Observaciones
	Masa por unidad de área de Sn (g/m ²)	Masa por unidad de área de P (mg/m ²)	Masa por unidad de área de P (mg/m ²)	Masa por unidad de área de Al (mg/m ²)			Inmediatamente después de la producción	Seis meses después		
10	2,8	6,50	7,60	4,41	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención
11	2,8	0,34	9,80	5,30	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención
12	2,8	1,00	4,50	2,43	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención
13	2,8	1,00	1,80	1,40	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención
14	1,1	1,00	3,30	1,75	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención
15	1,1	1,00	3,40	1,77	A	A	B	B	A	Ejemplo de la invención
16	0,1	0,32	3,60	1,94	A	A	A	A	B	Ejemplo de la invención

(continuación)

Muestra No.	Capa de recubrimiento que contiene Sn	Primer recubrimiento de conversión química	Segundo recubrimiento de conversión química		Apariencia inmediatamente después de la producción	Cantidad de película de óxido de Sn y apariencia después de almacenamiento por un largo periodo	Adherencia de la pintura		Resistencia a la corrosión	Observaciones
			Masa por unidad de área de P (mg/m ²)	Masa por unidad de área de Al (mg/m ²)			Inmediatamente después de la producción	Seis meses después		
17	0,1	0,33	3,70	1,96	A	A	A	A	B	Ejemplo de la invención
18	2,8	1,00	2,50	0,22	A	C	B	C	B	Ejemplo comparativo
19	2,8	1,00	11,00	7,59	D	A	D	D	C	Ejemplo comparativo
20	2,8	1,00	1,00	0,52	A	C	B	D	D	Ejemplo comparativo
21	2,8	1,00	12,00	6,72	C	A	C	C	C	Ejemplo comparativo
22	2,8	8,50	0	0	A	D	B	D	A	Ejemplo comparativo

Aplicabilidad industrial

5 La presente invención ha hecho posible la fabricación, sin el uso de Cr, de una lámina de acero estañada que puede suprimir la degradación de la apariencia y la reducción de la adherencia de la pintura provocada por la oxidación de la superficie estañada y que no requiere una instalación especial de calefacción y por lo tanto puede ser sometida a tratamiento de conversión química a bajo costo. Por otra parte, el recubrimiento de conversión química de la lámina de acero estañada de la invención se puede formar en una velocidad de línea alta de 300 m / minuto o más de manera similar como en el caso del tratamiento actual con cromato. Por lo tanto, la invención puede contribuir en gran medida a la industria.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una lámina de acero estañada que comprende una capa de revestimiento metálico que contiene Sn en la que la masa por unidad de área de Sn es de 0,05 a 20 g / m² y que está dispuesta sobre al menos una superficie de la lámina de acero; un primer recubrimiento de conversión química que contiene P y Sn, en el que la masa por unidad de área de P es de 0,3 a 10 mg / m², y que está dispuesto sobre la capa de revestimiento metálico que contiene Sn; y un segundo recubrimiento de conversión química que contiene P y Al, en el que la masa por unidad de área de P es de 1,2 a 10 mg / m² y la masa por unidad de área de Al es de 0,24 a 8,7 mg / m², y que está dispuesta sobre el primer recubrimiento de conversión química.
- 10 2. Un método para la fabricación de una lámina de acero estañada, que comprende la formación de una capa de revestimiento metálico que contiene Sn sobre al menos una superficie de una lámina de acero de tal manera que la masa por unidad de área de Sn es de 0,05 a 20 g / m²; la inmersión de la lámina de acero en una solución de conversión química que contiene iones de estaño tetravalentes y iones fosfato o electrolizar catódicamente la lámina de acero en la solución de conversión química con una densidad de corriente de 10 A/dm² o menor; la inmersión de la lámina de acero en una solución de conversión química que contiene de 5 a 200 g / L de fosfato de aluminio monobásico y que tiene un pH de 1,5 a 2,4 o electrolizar catódicamente la lámina de acero en la solución de conversión química con una densidad de corriente de 10 A/dm² o menor; y el secado de la lámina de acero.
- 15 3. El método de fabricación de la lámina de acero estañada de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el secado se realiza a una temperatura inferior a 60° C.