

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 312**

51 Int. Cl.:

**C25D 9/10** (2006.01)

**C25D 11/00** (2006.01)

**C25D 21/18** (2006.01)

**C25D 9/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2011 PCT/JP2011/077639**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13080325**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2011 E 11876804 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2787102**

54 Título: **Regenerador y procedimiento para producir lámina de acero tratada en superficie**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.10.2017**

73 Titular/es:  
**NIHON PARKERIZING CO., LTD. (100.0%)  
15-1 Nihonbashi 1-chome Chuo-ku  
Tokyo 103-0027, JP**

72 Inventor/es:  
**YOSHIDA, YUTA;  
SUNADA, HIROKI;  
YAMAMOTO, SHIGEKI y  
YAMAGUCHI, HIDEHIRO**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 637 312 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

Regenerador y procedimiento para producir lámina de acero tratada en superficie

## CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a un regenerador y un procedimiento para producir una lámina de acero tratada en superficie.

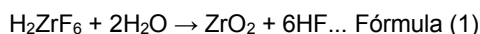
## ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

10 En los productos de lámina de acero, convencionalmente se ha formado un revestimiento de cromato sobre una superficie de una lámina de acero o una superficie de un revestimiento de Sn, Zn, Ni u otro revestimiento formado enchapando sobre la lámina de acero con el fin de asegurar las propiedades tales como la resistencia a la corrosión, la resistencia al óxido y la adherencia de un material de revestimiento.

15 En los últimos años, sin embargo, las regulaciones que limitan el uso de cromo hexavalente se han considerado con creciente interés en el medio ambiente y se propone usar un revestimiento de conversión química compuesto de un compuesto de Zr como nuevo revestimiento que sustituya al revestimiento de cromato. Más específicamente, un revestimiento por conversión química con base de Zr que tiene excelente rendimiento puede obtenerse llevando a cabo un tratamiento electrolítico (por ejemplo, un tratamiento electrolítico catódico) en una solución de tratamiento de superficie de metal que contiene un compuesto de circonio (Zr).

20 En el procedimiento de tratamiento por conversión química, la producción sucesiva de un revestimiento por conversión química reduce la concentración de iones Zr en la solución de tratamiento de superficie de metal que contiene un compuesto de Zr. Con el fin de resolver este problema, la bibliografía sobre patentes 1 propone un procedimiento de suministro de iones Zr para adherir consistentemente un revestimiento por conversión química con base de Zr a la superficie de una lámina de acero en una línea de electrochapado continua.

25 Más específicamente, como resultado del tratamiento electrolítico en la solución de tratamiento de superficie de metal que contiene un compuesto de Zr, los iones hidrógeno o similares se reducen en las inmediaciones de un electrodo catódico para aumentar el pH de la solución en las inmediaciones de una lámina de acero que ha de ser enchapada, por lo que se forma un revestimiento de un compuesto de Zr tal como óxido de circonio sobre la lámina de acero. Por ejemplo, en un caso en el que se usa  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ , se desarrolla la siguiente reacción:



30 Tal como se muestra en la fórmula (1) anterior, esta reacción produce HF como subproducto. Como el HF no está contenido en el revestimiento, el HF permanece en la solución de tratamiento de superficie de metal y su concentración aumenta. Como el HF está en el lado derecho de la fórmula (1), un aumento en la cantidad de HF suprime la reacción, dificultando que se deposite un revestimiento. Entonces, hasta ahora se ha hecho un intento de mantener la concentración de HF a un nivel constante mediante drenaje automático de la solución de tratamiento de superficie de metal. Sin embargo, desde un punto de vista medioambiental y económico, no era preferible que el agua de drenaje que contiene grandes cantidades de iones Zr, HF y similares se descargara en todo momento.

35 Entonces, la bibliografía sobre patentes 1 propone que debería usarse un compuesto de Zr libre de flúor en una cantidad predeterminada para suministrar iones Zr a una solución de tratamiento de superficie de metal de modo que pueda solucionarse el problema anteriormente mencionado.

40 El documento US 2011/259756 A1 describe un procedimiento para producción de una lámina de acero tratada químicamente usando electrolisis catódica para formar un revestimiento tratado químicamente que reabastece de manera estable iones Zr en una solución de tratamiento y usa un ánodo insoluble para tratar de manera continua y estable una banda de acero mediante electrolisis catódica en una solución de tratamiento que contiene iones Zr e iones flúor, caracterizado por usar dos o más tipos de compuestos de circonio seleccionados de compuestos de Zr predeterminados para reabastecer de iones circonio en una solución de enchapado consumida por la electrolisis catódica durante la electrolisis catódica y mantener un contenido de iones en la solución de enchapado en iones circonio: 0,05 a 30 g/litro, iones flúor: 0,5 a 10 veces el contenido de los iones circonio, e iones derivados de dichos dos o más tipos de compuestos de circonio distintos de los iones circonio y los iones flúor: no más de 10 veces el contenido de los iones circonio al realizar la electrolisis catódica.

## LISTA DE REFERENCIAS

## BIBLIOGRAFÍA SOBRE PATENTES

50 Bibliografía sobre patentes 1: JP 2009-84623 A

## SUMARIO DE LA INVENCIÓN

## PROBLEMAS TÉCNICOS

Tal como se describe anteriormente, la hidrólisis de un compuesto de Zr tal como  $H_2ZrF_6$  causada por un aumento de pH en las inmediaciones de un electrodo catódico es una reacción principal en la formación de un revestimiento por conversión química. Es decir, el pH de una solución de tratamiento de superficie de metal que contiene un compuesto de Zr tiene una gran influencia sobre la reactividad.

- 5 En general, el pH de tratamiento de una solución de tratamiento de superficie de metal que contiene un compuesto de Zr tal como  $H_2ZrF_6$  se ajusta en muchos casos en un intervalo de aproximadamente 3,0 a 4,0 con el fin de mejorar las propiedades de deposición de un revestimiento por conversión química.

10 Por otra parte, los compuestos de Zr libres de flúor tales como el nitrato de circonio y el sulfato de circonio que no contienen flúor a menudo tienen un pH de equilibrio de precipitación de aproximadamente 2, y el Zr se deposita y precipita en cuanto los compuestos de Zr libres de flúor se suministran a una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene un pH dentro del intervalo anterior. En otras palabras, según el procedimiento de la bibliografía sobre patentes 1, los iones Zr podrían no suministrarse a una solución de tratamiento de superficie de metal que contiene un compuesto de Zr dependiendo del tipo de la solución de tratamiento.

15 Un compuesto solubilizado por un agente quelante orgánico también se conoce como un compuesto de Zr. Sin embargo, la constante de estabilidad del quelato de un agente quelante orgánico común muestra estabilidad en un intervalo de pH elevado. Un revestimiento por conversión química no se deposita fácilmente a un mayor pH y el agente quelante permanece en una solución de tratamiento de superficie de metal del mismo modo que el HF. Por consiguiente, cuando se añade continuamente a la solución de tratamiento de superficie de metal, el compuesto se acumula en la solución de tratamiento de superficie de metal para reducir las propiedades de deposición de un  
20 revestimiento por conversión química.

Además, aunque es deseable preparar una solución que tenga una elevada concentración de iones Zr como regenerador, una solución que tenga una baja concentración de iones flúor y una elevada concentración de iones Zr es difícil de preparar y la solución no podría producirse en una técnica convencional.

25 En vista de la situación tal como se describe anteriormente, un objeto de la presente invención es proporcionar un regenerador capaz de suministrar iones Zr a una solución de tratamiento de superficie de metal en tanto que suprimiendo un aumento en la concentración de HF en la solución de tratamiento de superficie de metal de modo que pueda formarse continuamente un revestimiento por conversión química sobre láminas de acero mediante tratamiento electrolítico.

30 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir una lámina de acero tratada en superficie usando el regenerador.

#### SOLUCIÓN A LOS PROBLEMAS

Los inventores de la invención han hecho un estudio intensivo, y como resultado han descubierto que los problemas descritos anteriormente pueden solucionarse usando un regenerador que tiene una elevada concentración de iones Zr y un pH en un intervalo específico que se obtiene con el uso de compuestos predeterminados.

35 Por consiguiente, los inventores de la invención han descubierto que los problemas pueden solucionarse por los rasgos característicos como los descritos más adelante.

40 (1) Un regenerador para uso en el suministro de iones circonio a una solución de tratamiento de superficie de metal que contiene iones circonio e iones flúor y que se usa para formar, sobre una superficie de una lámina de acero, un revestimiento por conversión química que contiene circonio mediante tratamiento electrolítico, comprendiendo el regenerador:

(C) un compuesto de circonio libre de flúor; y al menos uno de (A) ácido hexafluorocircónico o una sal del mismo y (B) ácido fluorhídrico o una sal del mismo;

en el que una concentración total (g/L) de los iones circonio derivados del ácido hexafluorocircónico o una sal del mismo (A) y el compuesto de circonio libre de flúor (C) es al menos 20, y

45 en el que una relación ( $M_F/M_{Zr}$ ) de una cantidad molar total de los iones flúor ( $M_F$ ) derivados del ácido hexafluorocircónico o una sal del mismo (A) y el ácido fluorhídrico o una sal del mismo (B) a una cantidad molar total de los iones circonio ( $M_{Zr}$ ) derivados del ácido hexafluorocircónico o una sal del mismo (A) y el compuesto de circonio libre de flúor (C) es 0,01 o más pero menos de 4,00 caracterizado porque

el regenerador tiene un pH de 0 a 1,5.

50 (2) El regenerador según (1), en el que el compuesto de circonio libre de flúor (C) es al menos uno seleccionado del grupo constituido por oxinitrato de circonio, oxisulfato de circonio, acetato de circonio, hidróxido de circonio, y carbonatos básicos de circonio.

(3) Un procedimiento para producir una lámina de acero tratada en superficie que comprende: electrolizar

continuamente una lámina de acero en una solución de tratamiento de superficie de metal que contiene iones circonio e iones flúor para formar un revestimiento por conversión química que contiene circonio sobre la lámina de acero,

5 caracterizado porque el regenerador según uno cualquiera de (1) o (2) se añade a la solución de tratamiento de superficie de metal para suministrar iones circonio.

(4) El procedimiento según (3), en el que, en un caso en el que la relación ( $M_F/M_{Zr}$ ) en la solución de tratamiento de superficie de metal se aparta de un intervalo de 6,0 a 15,0, el regenerador se añade a la solución de tratamiento de superficie de metal para suministrar iones circonio de modo que la proporción ( $M_F/M_{Zr}$ ) vuelva al intervalo anterior.

## 10 EFECTOS VENTAJOSOS DE LA INVENCION

La presente invención puede proporcionar un regenerador capaz de suministrar iones Zr a una solución de tratamiento de superficie de metal en tanto que suprimiendo un aumento en la concentración de HF en la solución de tratamiento de superficie de metal de modo que pueda formarse continuamente un revestimiento por conversión química sobre láminas de acero mediante tratamiento electrolítico.

15 La presente invención también puede proporcionar un procedimiento para producir una lámina de acero tratada en superficie usando el regenerador.

## DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES

Más adelante se describe un regenerador según esta realización.

20 El regenerador según esta realización contiene iones circonio (también denominado en lo sucesivo "Zr") a una concentración elevada y la proporción ( $M_F/M_{Zr}$ ) de la cantidad molar total de iones flúor ( $M_F$ ) a la cantidad molar total de iones circonio ( $M_{Zr}$ ) es muy pequeña. En otras palabras, el regenerador contiene iones Zr a una concentración más elevada en comparación con los iones flúor. Por consiguiente, en un caso en el que el regenerador se mezcla con una solución de tratamiento de superficie de metal, puede suministrarse una gran cantidad de iones Zr en tanto que suprimiendo el aumento de HF. Como resultado, las láminas de acero pueden ser sometidas a tratamiento por conversión química continua sin drenaje automático frecuente.

25 El regenerador según esta realización puede producirse con productividad elevada mediante un procedimiento de producción que implica tratamiento de calentamiento que se describirá más adelante y que usa (A) ácido hexafluorocircónico o una sal del mismo y/o (B) ácido fluorhídrico o una sal del mismo y (C) un compuesto de circonio libre de flúor.

30 En primer lugar, más adelante se describe en detalle el regenerador según esta realización y después se describe en detalle un procedimiento para producir una lámina de acero que usa el regenerador e implica tratamiento por conversión química.

[Regenerador]

35 El regenerador se usa para suministrar principalmente iones Zr a una solución de tratamiento de superficie de metal que contiene iones Zr e iones flúor y que se usa para formar, sobre una superficie de una lámina de acero, un revestimiento por conversión química que contiene circonio como su componente principal a través de tratamiento electrolítico.

En primer lugar se describen en detalle diversos materiales contenidos en el regenerador y después se describe en detalle un procedimiento para producir el regenerador.

40 (Ácido hexafluorocircónico o sal del mismo (A))

45 El ácido hexafluorocircónico o una sal del mismo (A) (también denominados en lo sucesivo simplemente "ácido hexafluorocircónico (A)") es un compuesto que contiene circonio representado por  $H_2ZrF_6$  o una sal ácida metálica (por ejemplo, sal de sodio, sal de potasio, sal de litio o sal de amonio) tal como se ejemplifica por  $Na_2ZrF_6$ . En otras palabras, el ácido hexafluorocircónico (A) es al menos uno seleccionado del grupo constituido por ácido hexafluorocircónico y sales del mismo. Tales compuestos suministran iones Zr e iones F al regenerador. El ácido hexafluorocircónico puede usarse en combinación con una sal del mismo.

(Ácido fluorhídrico o sal del mismo (B))

50 El ácido fluorhídrico o una sal del mismo (B) (también denominados en lo sucesivo simplemente "ácido fluorhídrico (B)") es un compuesto representado por HF o una sal del mismo. En otras palabras, el ácido fluorhídrico (B) es al menos uno seleccionado del grupo constituido por ácido fluorhídrico y sales del mismo. Sales de ácido fluorhídrico ejemplares incluyen sales obtenidas de ácido fluorhídrico y bases (por ejemplo, compuestos amínicos), preferentemente bases libres de metales. Tales compuestos suministran iones F al regenerador. El ácido fluorhídrico

puede usarse en combinación con una sal del mismo.

El regenerador contiene al menos uno del ácido hexafluorocircónico (A) y el ácido fluorhídrico (B). El regenerador puede contener los dos.

(Compuesto de circonio libre de flúor (C))

- 5 El compuesto de circonio libre de flúor (C) es un compuesto que no contiene un átomo de flúor pero contiene un átomo de Zr. Este compuesto suministra iones Zr al regenerador.

10 El tipo del compuesto de circonio libre de flúor (C) no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen oxinitrato de circonio, oxisulfato de circonio, acetato de circonio, hidróxido de circonio, carbonatos básicos de circonio (carbonato de circonio y amonio, carbonato de circonio y litio, carbonato de circonio y sodio, carbonato de circonio y potasio, hidróxido de circonio) y oxiclورو de circonio. De estos, el oxisulfato de circonio, el acetato de circonio, el hidróxido de circonio y los carbonatos básicos de circonio son preferibles en cuanto a estabilidad a largo plazo más excelente del regenerador.

(Contenido de diversos componentes)

15 La concentración total (g/L) de iones circonio (Zr) derivados del ácido hexafluorocircónico (A) y el compuesto de circonio libre de flúor (C) en el regenerador es al menos 20. Cuando la concentración total está dentro del intervalo anterior, puede formarse de manera continua y consistente un revestimiento por conversión química. En particular, la concentración total de iones Zr (g/L) es preferentemente al menos 25 y más preferentemente al menos 40 porque la cantidad de producto químico usado es pequeña y la economía operacional es más excelente. El límite superior no está particularmente limitado pero es 80 o menos en muchos casos en cuanto a solubilidad del ácido hexafluorocircónico (A) y el compuesto de circonio libre de flúor (C).

20 Cuando la concentración total de iones Zr (g/L) es menos de 20, debido a una baja concentración del regenerador, se suministra agua excesiva como resultado del suministro del regenerador, lo cual aumenta el volumen de la solución de tratamiento de superficie de metal y, en consecuencia, es necesario el drenaje automático de la solución de tratamiento de superficie de metal con el fin de llevar a cabo el tratamiento electrolítico como un procedimiento continuo y de ahí que los objetos de la invención no puedan lograrse.

30 La relación ( $M_F/M_{Zr}$ ) de la cantidad molar total de iones flúor ( $M_F$ ) derivados del ácido hexafluorocircónico (A) y el ácido fluorhídrico (B) a la cantidad molar total de iones circonio ( $M_{Zr}$ ) derivados del ácido hexafluorocircónico (A) y el compuesto de circonio libre de flúor (C) es 0,01 o más pero menos de 4,00. Cuando la relación está dentro del intervalo anterior, puede formarse un revestimiento por conversión química de manera consistente sin aumentar la concentración de HF en la solución de tratamiento de superficie de metal. Particularmente en una línea de banda continua en la cual la cantidad de solución de tratamiento de superficie de metal transferida es pequeña en comparación con la de en una línea de elaboración táctil para elaborar piezas de trabajo conformadas, es más importante reducir más la cantidad de iones flúor suministrados. En vista de esto, la relación ( $M_F/M_{Zr}$ ) es preferentemente al menos 1,9 pero menos de 4,00 y más preferentemente 2,8 a 3,2.

35 A una relación ( $M_F/M_{Zr}$ ) de menos de 0,01, es necesario que el pH del regenerador se mantenga a un nivel muy bajo para disolver una gran cantidad de iones Zr, y como resultado de la mezcla del regenerador con una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene un pH más elevado que el regenerador, los iones Zr del regenerador no se disuelven en la solución de tratamiento de superficie de metal sino que forman una gran cantidad de depósitos, por lo que no pueden suministrarse iones Zr adicionales en una cantidad que corresponda a los iones Zr consumidos y disminuidos de la solución de tratamiento de superficie de metal. A una relación ( $M_F/M_{Zr}$ ) de 4,00 o más, el uso continuo del regenerador aumenta la concentración de HF en la solución de tratamiento de superficie de metal y de ahí que sea necesario el drenaje automático con el fin de formar un revestimiento por conversión química de manera consistente y los objetos de la invención no puedan lograrse como antes.

45 El contenido del ácido hexafluorocircónico (A) en el regenerador es preferentemente de 0,5 a 80 partes en masa y más preferentemente de 30 a 70 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del compuesto de circonio libre de flúor (C) en cuanto a eficiencia de deposición más excelente del revestimiento por conversión química.

El contenido del ácido fluorhídrico (B) en el regenerador es preferentemente de 5 a 60 partes en masa y más preferentemente de 7 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del compuesto de circonio libre de flúor (C) en cuanto a eficiencia de deposición más excelente del revestimiento por conversión química.

50 El pH del regenerador es de 0 a 1,5 en cuanto a estabilidad excelente del regenerador.

El regenerador puede contener opcionalmente un disolvente. El tipo del disolvente que ha de usarse no está particularmente limitado y puede usarse agua y/o un disolvente orgánico.

Un ejemplo del disolvente orgánico incluye un disolvente alcohólico. El contenido del disolvente orgánico debería estar en un intervalo tal que la estabilidad del regenerador y la estabilidad de la solución de tratamiento de superficie

de metal que ha de suministrarse con el regenerador no se vean afectadas y el disolvente orgánico preferentemente no se usa en cuanto al entorno de trabajo.

5 En el caso en el que el regenerador contiene un disolvente, la masa total del ácido hexafluorocircónico (A), el ácido fluorhídrico (B) y el compuesto de circonio libre de flúor (C) es preferentemente del 2 al 90 % en masa y más preferentemente del 5 al 80 % en masa con respecto a la cantidad total del regenerador en cuanto a eficiencia de deposición más excelente del revestimiento por conversión química.

(Procedimiento para producir regenerador)

10 El procedimiento para producir el regenerador no está particularmente limitado siempre que pueda obtenerse el regenerador según la realización descrita anteriormente, y un procedimiento de producción que implemente las siguientes etapas es preferible en cuanto a productividad más excelente del regenerador que contiene iones Zr a una concentración elevada.

(1) Una etapa que incluye mezclar el compuesto de circonio libre de flúor (C), un disolvente y un componente ácido para preparar una solución X;

15 (2) Una etapa que incluye mezclar la solución X con un componente alcalino para preparar una solución Y que contiene depósitos; y

(3) Una etapa que incluye mezclar la solución Y con el ácido hexafluorocircónico (A) y/o el ácido fluorhídrico (B), y después someter la mezcla resultante a tratamiento de calentamiento para obtener el regenerador.

El procedimiento de cada etapa se describe en detalle más adelante.

(Etapa (1))

20 La etapa (1) es una etapa que incluye mezclar el compuesto de circonio libre de flúor (C), un disolvente y un componente ácido para preparar una solución X. El compuesto de circonio libre de flúor (C) que ha de usarse es como se describió anteriormente. Habitualmente se usa agua municipal o agua desionizada como el disolvente para uso en esta etapa.

25 El compuesto de circonio libre de flúor (C) se añade a un disolvente y se agita, y se añade además un componente ácido (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico) para acidificar el pH. La solución X tiene preferentemente un pH de hasta 4,0 y más preferentemente hasta 1,5 porque el compuesto de circonio libre de flúor (C) después de esto tiene solubilidad más excelente.

30 El contenido del compuesto de circonio libre de flúor (C) en la solución X no está particularmente limitado y es preferentemente del 2 al 85 % en masa y más preferentemente del 5 al 80 % en masa con respecto a la cantidad total de la solución X en cuanto a estabilidad en el pH del regenerador.

(Etapa (2))

35 La etapa (2) es una etapa que incluye mezclar la solución X con un componente alcalino para preparar una solución Y que contiene depósitos. A través de esta etapa, los iones Zr disueltos en la solución X se depositan una vez con el componente alcalino. El tipo de componente alcalino que puede usarse no está particularmente limitado y ejemplos del mismo incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; hidróxidos de metales alcalinotérreos tales como hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio; amoniaco; y aminas orgánicas tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina.

40 No existe ninguna limitación particular sobre el procedimiento para mezclar la solución X con el componente alcalino y procedimientos ejemplares incluyen un procedimiento que implica añadir el componente alcalino a la solución X y agitar la mezcla resultante, y un procedimiento que implica disolver una vez el componente alcalino en un disolvente y añadir la solución X al mismo.

45 La cantidad del componente alcalino que ha de mezclarse con la solución X no está particularmente limitada y el componente alcalino se usa hasta que aparecen depósitos que contienen Zr. Más específicamente, la solución Y (solución obtenida mezclando la solución X con el componente alcalino) tiene preferentemente un pH de al menos 5 y más preferentemente al menos 7 porque los depósitos que contienen Zr pueden depositarse más eficientemente. El límite superior no está particularmente limitado y a menudo es hasta 8 en muchos casos en consideración del punto de vista económico y la acumulación del componente alcalino. La etapa (2) puede omitirse si es posible la mezcla estable con el ácido hexafluorocircónico (A) y/o el ácido fluorhídrico (B) en la etapa (3).

(Etapa (3))

50 La etapa (3) es una etapa que incluye mezclar la solución Y (o la solución X) con el ácido hexafluorocircónico (A) y/o el ácido fluorhídrico (B), y después someter la mezcla resultante a tratamiento de calentamiento. A través de esta etapa, los depósitos formados en la etapa (2) se disuelven de nuevo en la solución, por lo que el regenerador que

puede obtenerse el regenerador que tiene una concentración de iones Zr elevada.

Las realizaciones del ácido hexafluorocircónico (A) y el ácido fluorhídrico (B) han de usarse como se describe anteriormente. El ácido hexafluorocircónico (A) y el ácido fluorhídrico (B) se usan en cantidades tales que se obtengan las diversas concentraciones en el regenerador descrito anteriormente.

5 No existe ninguna limitación particular sobre el procedimiento para mezclar la solución Y con el ácido hexafluorocircónico (A) y/o el ácido fluorhídrico (B) y procedimientos ejemplares incluyen un procedimiento que implica añadir el ácido hexafluorocircónico (A) y/o el ácido fluorhídrico (B) a la solución Y y agitar la mezcla resultante, y un procedimiento que implica disolver una vez el ácido hexafluorocircónico (A) y/o el ácido fluorhídrico (B) en un disolvente y añadir la solución Y al mismo.

10 Las condiciones de calentamiento durante el tratamiento de calentamiento no están particularmente limitadas e incluyen una temperatura de calentamiento de preferentemente 40 a 70 °C y más preferentemente 50 a 60 °C en cuanto a solubilidad más excelente.

El tiempo de calentamiento es preferentemente de 30 minutos a 2 horas, y más preferentemente de 30 minutos a 1 hora en cuanto a productividad más excelente del regenerador.

15 Opcionalmente puede añadirse un componente ácido o un componente alcalino después del tratamiento de calentamiento descrito anteriormente para ajustar el pH del regenerador resultante. El intervalo de pH es tal como se describe anteriormente.

20 Por ejemplo, en un caso en el que se usa un carbonato básico de circonio como el compuesto de circonio libre de flúor (C), otro procedimiento ejemplar para producir el regenerador incluye un procedimiento que implica preparar una solución que contiene un carbonato básico de circonio, mezclar la solución con el ácido hexafluorocircónico (A) y/o el ácido fluorhídrico (B), añadir un componente ácido (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico) para llevar a cabo el tratamiento de calentamiento descrito anteriormente.

[Procedimiento para producir lámina de acero tratada en superficie]

25 Más adelante se describe en detalle el procedimiento para producir una lámina de acero tratada en superficie con el uso del regenerador.

El procedimiento para producir una lámina de acero tratada en superficie es un procedimiento que incluye electrolizar continuamente una lámina de acero en una solución de tratamiento de superficie de metal que contiene iones circonio e iones flúor para formar un revestimiento por conversión química que contiene circonio (película formada por electrolisis) sobre la lámina de acero.

30 En primer lugar se describe en detalle la solución de tratamiento de superficie de metal que puede usarse en el procedimiento para producir una lámina de acero tratada en superficie y después se ofrece una descripción detallada sobre cómo usar el regenerador en el procedimiento de producción.

(Solución de tratamiento de superficie de metal)

35 La solución de tratamiento de superficie de metal que puede usarse en el procedimiento para producir una lámina de acero tratada en superficie contiene iones circonio e iones flúor. El ión circonio (ión Zr) en la solución de tratamiento de superficie de metal se refiere tanto a (1) un ión fluoruro de circonio complejo representado por  $ZrFn^{(4-n)}$  en el cual 1 a 6 moles de fluoruro se coordinan con 1 mol de circonio como a (2) un ión circonio o un ión circonilo derivados de un circonio o circonilo de un ácido inorgánico tal como nitrato de circonilo o sulfato de circonilo o de un circonio o circonilo de un ácido orgánico tal como acetato de circonio o acetato de circonilo. El ión flúor en la solución de tratamiento de superficie de metal se refiere tanto a un ión flúor ( $F^-$ ) presente en la solución de tratamiento de superficie de metal como el flúor en un ión complejo que contiene flúor tal como un ión fluoruro de circonio complejo, la concentración total de flúor que se mencionará más adelante se refiere a una cantidad total de los iones flúor y el flúor en los iones complejos que contienen flúor, y la concentración de flúor libre se refiere a una cantidad total de los iones fluoruro ( $F^-$ ).

45 El contenido de iones Zr en la solución de tratamiento de superficie de metal no está particularmente limitado y un valor adecuado se selecciona apropiadamente dependiendo del tipo de una lámina de acero que ha de usarse y las propiedades de un revestimiento por conversión química que ha de formarse. En particular, el contenido de iones Zr está preferentemente en un intervalo de 0,500 a 10,000 g/L y más preferentemente 1,000 a 2,000 g/L en cuanto a estabilidad más excelente de la solución de tratamiento de superficie de metal y también eficiencia de deposición excelente del revestimiento por conversión química.

50 Fuentes de suministro ejemplares de iones Zr incluyen el ácido hexafluorocircónico (A) descrito anteriormente y compuesto de circonio libre de flúor (C).

El contenido de flúor en la solución de tratamiento de superficie de metal no está particularmente limitado y un valor

5 adecuado se selecciona apropiadamente dependiendo del tipo de una lámina de acero que ha de usarse y las propiedades de un revestimiento electrolítico que ha de formarse. En particular, la concentración total de flúor está preferentemente en un intervalo de 0,500 a 10,000 g/L y más preferentemente 1,000 a 3,000 g/L en cuanto a estabilidad más excelente de la solución de tratamiento de superficie de metal y también eficiencia de deposición excelente del revestimiento por conversión química. La concentración de iones flúor libres está preferentemente en un intervalo de 50 mg/L a 400 mg/L y más preferentemente 75 a 250 mg/L.

10 Un compuesto conocido que contiene flúor (compuesto que contiene flúor) se usa como fuente de suministro de iones flúor. Ejemplos del compuesto que contiene flúor incluyen ácido fluorhídrico y su sal de amonio y sales de metales alcalinos; fluoruros metálicos tales como fluoruro de estaño, fluoruro de manganeso, fluoruro ferroso, fluoruro férrico, fluoruro de aluminio, fluoruro de cinc, y fluoruro de vanadio; y fluoruros ácidos tales como óxido de flúor, fluoruro de acetilo y fluoruro de benzoilo.

15 Un compuesto que tiene al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por átomos de Ti, Zr, Hf, Si, Al y B se usa ventajosamente como el compuesto que contiene flúor. Ejemplos específicos del mismo incluyen complejos en los cuales se añaden 1 a 3 átomos de hidrógeno a aniones tales como  $(\text{TiF}_6)^{2-}$ ,  $(\text{ZrF}_6)^{2-}$ ,  $(\text{HfF}_6)^{2-}$ ,  $(\text{SiF}_6)^{2-}$ ,  $(\text{AlF}_6)^{3-}$ , y  $(\text{BF}_4\text{OH})^-$ , sales de amonio de estos aniones y sales metálicas de estos aniones.

Los contenidos (concentraciones) de los iones Zr y los iones flúor en la solución de tratamiento de superficie de metal pueden determinarse mediante, por ejemplo, espectrometría de absorción atómica, espectrometría de emisión de ICP o análisis cromatográfico de iones.

20 El pH de la solución de tratamiento de superficie de metal se ajusta apropiadamente dependiendo de la lámina de acero que ha de usarse y las condiciones de tratamiento electrolítico y está preferentemente en un intervalo de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5,0 y más preferentemente aproximadamente 3 a aproximadamente 4 en cuanto a propiedades de deposición más excelente del revestimiento por conversión química.

(Lámina de acero)

25 El tipo de la lámina de acero que ha de usarse no está particularmente limitado y puede usarse una lámina de acero conocida. Láminas de acero ejemplares incluyen materiales metálicos conocidos comúnmente y láminas enchapadas tales como una lámina de acero laminada en frío, una lámina de acero laminada en caliente, una lámina de acero enchapada en estaño, una lámina de acero galvanizada por inmersión en caliente, una lámina de acero electrogalvanizada, una lámina de acero galvanizada por inmersión en caliente aleada, una lámina de acero enchapada en aluminio, una lámina de acero enchapada en aleación de aluminio-cinc, una lámina de acero inoxidable, una lámina de aluminio, una lámina de cobre, una lámina de titanio, y una lámina de magnesio.

(Tratamiento con electrodos)

El tratamiento electrolítico (tratamiento electrolítico anódico, tratamiento electrolítico catódico) usando la solución de tratamiento de superficie de metal descrita anteriormente puede llevarse a cabo bajo condiciones conocidas con el uso de equipo electrolítico conocido.

35 Por ejemplo, la densidad actual está preferentemente en un intervalo de 0,1 a 10,0 A/dm<sup>2</sup> y más preferentemente 0,5 a 5,0 A/dm<sup>3</sup> en cuanto a eficiencia de deposición más excelente del revestimiento por conversión química.

El peso de revestimiento del revestimiento por conversión química formado se ajusta apropiadamente pero habitualmente está en un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 mg/m<sup>2</sup> en muchos casos en cuanto a propiedades más excelentes del revestimiento por conversión química.

40 (Modo de uso del regenerador)

En un caso en el que se lleva a cabo continuamente el procedimiento descrito anteriormente para producir una lámina de acero tratada en superficie, la concentración de los iones Zr en la solución de tratamiento de superficie de metal disminuye. Entonces, el regenerador descrito anteriormente se añade a la solución de tratamiento de superficie de metal con el fin de compensar la disminución de los iones Zr.

45 El periodo para añadir el regenerador a la solución de tratamiento de superficie de metal no está particularmente limitado y el regenerador se añade apropiadamente cuando es necesario. En muchos casos, la relación ( $M_F/M_{Zr}$ ) de la cantidad molar de los iones flúor ( $M_F$ ) a la cantidad molar de los iones circonio ( $M_{Zr}$ ) en la solución de tratamiento de superficie de metal se controla en un intervalo de aproximadamente 6,0 a aproximadamente 15,0 con el fin de depositar un revestimiento por conversión química predeterminado sobre una lámina de acero con eficiencia elevada. Entonces, en un caso en el que la relación ( $M_F/M_{Zr}$ ) en la solución de tratamiento de superficie de metal se aparta del intervalo anterior, el regenerador se añade preferentemente de modo que la relación ( $M_F/M_{Zr}$ ) pueda volver al intervalo anterior.

50 Cuando el regenerador se añade a la solución de tratamiento de superficie de metal, puede añadirse una cantidad predeterminada del regenerador de una sola vez o en varias porciones divididas.



El regenerador puede añadirse a la solución de tratamiento de superficie de metal en el transcurso de la implementación del procedimiento para producir una lámina de acero tratada en superficie o después de que el procedimiento de producción se detiene una vez.

## EJEMPLOS

- 5 La presente invención se describe más adelante haciendo referencia a ejemplos específicos. Sin embargo, la presente invención no debería interpretarse como que está limitada a los siguientes ejemplos.

<Material de prueba>

Los materiales usados como materiales de prueba son los siguientes:

- (1) Una lámina de acero laminada en frío (SPC) con un espesor de lámina de 0,8 mm;
- 10 (2) Una lámina de acero galvanizada por inmersión en caliente (GI) con un espesor de lámina de 0,6 mm;
- (3) Una lámina de acero electrochapada en estaño (que ha sufrido tratamiento de reflujo) (ET) con un espesor de lámina de 0,3 mm; y
- (4) Una lámina de acero electrochapada en níquel (NI) con un espesor de lámina de 0,3 mm.

<Tratamiento previo>

- 15 Los materiales de prueba se desengrasaron mediante una inmersión de 2 minutos en un agente desengrasante alcalino (FINECLEANER 4386 fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.; concentración de la solución preparada: 2 %; 60 °C) y después enjuagados con agua corriente y agua con intercambio de iones. El agua se eliminó con rodillos de drenaje y los materiales se secaron mediante un secador y se usaron.

<Prueba comparativa 1>

- 20 Una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene una concentración de Zr de 1.500 mg/L (fuente de suministro:  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ), una concentración de HF de 150 mg/L y una concentración de  $\text{HNO}_3$  de 8.000 mg/L (concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal: 2.025 mg/L; pH: 3,5; cantidad total: 10 L) se calentó a 50 °C, y un electrodo de Ti/Pt y una muestra del material de prueba (1) se usaron como el ánodo y el cátodo, respectivamente, para llevar a cabo el tratamiento electrolítico a 0,5 A/dm<sup>2</sup> durante 5 segundos (la muestra se sumergió en la celda a medida que se aplicaba una corriente a la misma) para obtener así una lámina de acero tratada en superficie en la cual se formó un revestimiento por conversión química que tiene un peso de revestimiento de Zr de aproximadamente 10 mg/m<sup>2</sup>. Después, sin suministrar Zr a la solución de tratamiento de superficie de metal, se preparó una nueva muestra del material de prueba (1) y se repitió la operación para llevar a cabo el tratamiento electrolítico. El peso de revestimiento de Zr y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal con respecto a la carga de tratamiento graduada en incrementos de 0,5 m<sup>2</sup>/L se muestran en la tabla 1.
- 25
- 30

- La carga de tratamiento se refiere a un valor (A/B) obtenido dividiendo el valor integrado (A m<sup>2</sup>) del área total de las dos superficies principales de una muestra de material de prueba tratada por la cantidad total (B L) de una solución de tratamiento de superficie de metal y este valor aumenta con el número creciente de muestras de material de prueba que han de ser tratadas. Más específicamente, en un caso en el que se preparan tres muestras de material de prueba que tienen cada una un área total de A m<sup>2</sup> para una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene una cantidad total de B L y el tratamiento electrolítico descrito anteriormente se repite tres veces, la carga de tratamiento se calcula como  $\{(A/B) \times 3\}$ .
- 35

- La cantidad de solución de tratamiento de superficie de metal transferida cuando se extrajo una muestra del material de prueba (1) de la solución de tratamiento de superficie de metal después de llevarse a cabo el tratamiento electrolítico una vez se ajustó para que fuera 10 mL/m<sup>2</sup> y se suministraron 10 mL/m<sup>2</sup> de agua a la solución de tratamiento de superficie de metal cada vez que la carga de tratamiento aumenta en un valor de 0,5 L/m<sup>2</sup> para mantener así la cantidad de solución.
- 40

- La cantidad (mL/m<sup>2</sup>) de solución de tratamiento de superficie de metal transferida se refiere a un valor obtenido dividiendo la cantidad (mL) de solución transferida por el área total de las dos superficies principales de una muestra de material de prueba.
- 45

[Tabla 1]

Tabla 1-1

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Peso de revestimiento de Zr mg/m <sup>2</sup>	10,1	9,7	11,3	10,9	9,6	9,6	10,3	9,6	9,8	9,4	9,2
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

[Tabla 2]

Tabla 1-2

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	
Peso de revestimiento de Zn mg/m <sup>2</sup>	8,8	2,7	1,9	3,1	3,1	2,4	1,3	2,2	3,1	2,0	
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

## &lt;Prueba comparativa 2&gt;

- 5 Una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene una concentración de Zr de 1.500 mg/L (fuente de suministro:  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ), una concentración de HF de 150 mg/L y una concentración de  $\text{HNO}_3$  de 8.000 mg/L (concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal: 2.025 mg/L), pH: 3,5; cantidad total: 10 L) se calentó a 50 °C, y un electrodo de Ti/Pt y una muestra del material de prueba (2) se usaron como el ánodo y el cátodo, respectivamente, para llevar a cabo el tratamiento electrolítico a 0,5 A/dm<sup>2</sup> durante 5 segundos (la muestra se sumergió en la celda a medida que se aplicaba una corriente a la misma) para obtener así una lámina de acero tratada en superficie en la cual se formó un revestimiento por conversión química que tiene un peso de revestimiento de Zr de aproximadamente 10 mg/m<sup>2</sup>. A continuación, después del final del tratamiento electrolítico, se
- 10 añadió  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  a la solución de tratamiento de superficie de metal para regenerar para mantener la concentración de iones Zr (también denominado en lo sucesivo "concentración de Zr"). Después, se preparó una nueva muestra del material de prueba (2) y se repitió una serie de operaciones para llevar a cabo el tratamiento electrolítico precedente y su regeneración posterior. El peso de revestimiento de Zr y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal con respecto a la carga de tratamiento graduada en incrementos de 0,5 m<sup>2</sup>/L se muestran en la tabla 2.
- 15 La cantidad de solución de tratamiento de superficie de metal transferida cuando se extrajo una muestra del material de prueba (2) de la solución de tratamiento de superficie de metal después de llevarse a cabo el tratamiento electrolítico una vez se ajustó para que fuera 10 mL/m<sup>2</sup> y se añadió el regenerador y/o agua de modo que la cantidad total de la solución de tratamiento de superficie de metal regenerada se mantuviera constante.

[Tabla 3]

20

Tabla 2-1

0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L										
10,2	10,6	8,5	2,1	1,8	1,4	1,7	2,0	1,5	0,9	1,1
Peso de revestimiento de Zr mg/m <sup>2</sup>										
Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente
Aspecto de la solución de tratamiento										

[Tabla 4]

Tabla 2-2

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Peso de revestimiento de Zr mg/m <sup>2</sup>	1,2	0,8	0,7	0,7	1,0	0,8	0,5	0,9	0,5	0,7
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

## &lt;Prueba comparativa 3&gt;

- Una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene una concentración de Zr de 1.500 mg/L (fuente de suministro:  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ), una concentración de HF de 150 mg/L y una concentración de  $\text{HNO}_3$  de 8.000 mg/L (concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal: 2.025 mg/L; pH: 3,5; cantidad total: 10 L) se calentó a 50 °C, y un electrodo de Ti/Pt y una muestra del material de prueba (3) se usaron como el ánodo y el cátodo, respectivamente, para llevar a cabo el tratamiento electrolítico a 0,5 A/dm<sup>2</sup> durante 5 segundos (la muestra se sumergió en la celda a medida que se aplicaba una corriente a la misma) para obtener así una lámina de acero tratada en superficie en la cual se formó un revestimiento por conversión química que tiene un peso de revestimiento de Zr de aproximadamente 10 mg/m<sup>2</sup>. A continuación, después del final del tratamiento electrolítico, se añadió  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  a la solución de tratamiento de superficie de metal para regenerar para mantener la concentración de Zr. Después, se preparó una nueva muestra del material de prueba (3) o (4) y se repitió una serie de operaciones para llevar a cabo el tratamiento electrolítico precedente y su regeneración posterior. El peso de revestimiento de Zr y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal con respecto a la carga de tratamiento graduada en incrementos de 0,5 m<sup>2</sup>/L en el caso de usar las muestras del material de prueba (3) se muestran en la tabla 3. La cantidad de solución de tratamiento de superficie de metal transferida cuando se extrajo una muestra del material de prueba (3) o (4) de la solución de tratamiento de superficie de metal después de llevarse a cabo el tratamiento electrolítico una vez se ajustó para que fuera 10 mL/m<sup>2</sup> y se añadió el regenerador y/o agua de modo que la cantidad total de la solución de tratamiento de superficie de metal regenerada se mantuviera constante.
- También en el caso de usar las muestras del material de prueba (4) se mostró como en la tabla 3 que el peso de revestimiento de Zr tiende a disminuir con la carga de tratamiento creciente y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal tiende a enturbiarse.

[Tabla 5]

Tabla 3-1

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Peso de revestimiento o de Zr mg/m <sup>2</sup>	9,8	10,2	10,7	10,4	10,4	10,8	10,7	9,2	8,4	4,1	2,6
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio



[Tabla 6]

Tabla 3-2

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	10,0		
	9,5	0,4	Turbio
	9,0	0,2	Turbio
	8,5	0,1	Turbio
	8,0	0,5	Turbio
	8,0	0,0	Turbio
	7,5	0,2	Turbio
	7,0	0,5	Turbio
	6,5	1,2	Turbio
	6,0	0,7	Turbio
	5,5	3,2	Turbio
Peso de revestimiento o de Zr mg/m <sup>2</sup>			
Aspecto de la solución de tratamiento			

<Prueba comparativa 4>

- 5 Una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene una concentración de Zr de 1.500 mg/L (fuente de suministro: H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>), una concentración de HF de 150 mg/L y una concentración de HNO<sub>3</sub> de 8.000 mg/L (concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal: 2.025 mg/L; pH: 3,5; cantidad total: 10 L) se calentó a 50 °C, y un electrodo de Ti/Pt y una muestra del material de prueba (3) o (4) se usaron como el ánodo y el cátodo, respectivamente, para llevar a cabo el tratamiento electrolítico a 0,5 A/dm<sup>2</sup> durante 5 segundos (la muestra se sumergió en la celda a medida que se aplicaba una corriente a la misma) para obtener así una lámina de
- 10 acero tratada en superficie en la cual se formó un revestimiento por conversión química que tiene un peso de revestimiento de Zr de aproximadamente 10 mg/m<sup>2</sup>. A continuación, por referencia al procedimiento descrito en [0033] de la bibliografía sobre patentes 1, en primer lugar la concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal se ajustó con H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> y después el Zr reducido en la solución de tratamiento de superficie de metal se añadió en forma de ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, por lo cual se llevó a cabo la regeneración para mantener la concentración de Zr y la concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de meta. Después, se preparó una
- 15 nueva muestra del material de prueba (3) o (4) y se repitió una serie de operaciones para llevar a cabo el tratamiento electrolítico precedente y su regeneración posterior. El peso de revestimiento de Zr y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal con respecto a la carga de tratamiento graduada en incrementos de 0,5 m<sup>2</sup>/L en el caso de usar las muestras del material de prueba (3) se muestran en la tabla 4.
- 20 La cantidad de solución de tratamiento de superficie de metal transferida cuando se extrajo una muestra del material

de prueba (3) o (4) de la solución de tratamiento de superficie de metal después de llevarse a cabo el tratamiento electrolítico una vez se ajustó para que fuera 10 mL/m<sup>2</sup> y se añadió el regenerador y/o agua de modo que la cantidad total de la solución de tratamiento de superficie de metal regenerada se mantuviera constante.

5 También en el caso de usar las muestras del material de prueba (4), se mostró como en la tabla 4 que el peso de revestimiento de Zr tiende a disminuir con la carga de tratamiento creciente y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal tiende a enturbiarse.

[Tabla 7]

Tabla 4-1

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	Peso de revestimiento o de Zr mg/m <sup>2</sup>	Aspecto de la solución de tratamiento
5,0	8,5	Turbio
4,5	9,1	Turbio
4,0	9,2	Turbio
3,5	8,8	Turbio
3,0	8,8	Turbio
2,5	9,0	Turbio
2,0	9,3	Turbio
1,5	9,7	Turbio
1,0	9,4	Turbio
0,5	9,8	Turbio
0,0	10,3	Transparente

[Tabla 8]

Tabla 4-2

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Peso de revestimiento o de Zr mg/m <sup>2</sup>	4,8	5,4	3,9	3,1	3,7	3,6	3,6	2,7	3,2	4,0
Aspecto de la solución de tratamiento	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio

<Prueba de ejemplo 1>

5 Una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene una concentración de Zr de 1.500 mg/L (fuente de suministro: H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>), una concentración de HF de 150 mg/L y una concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 8.000 mg/L (concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal: 2.025 mg/L; pH: 3,5; cantidad total: 10 L) se calentó a 50 °C, y un electrodo de Ti/Pt y una muestra del material de prueba (1) se usaron como el ánodo y el cátodo, respectivamente, para llevar a cabo el tratamiento electrolítico a 0,5 A/dm<sup>2</sup> durante 5 segundos (la muestra se sumergió en la celda a medida que se aplicaba una corriente a la misma) para obtener así una lámina de acero tratada en superficie en la cual se formó un revestimiento por conversión química que tiene un peso de revestimiento de Zr de aproximadamente 10 mg/m<sup>2</sup>. A continuación, un regenerador compuesto de H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> y Zr<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y que tiene una concentración de Zr de 25 g/L y una relación de M<sub>F</sub>/M<sub>Zr</sub> de 3,1 (disolvente: agua) se usó para regenerar para mantener la concentración de Zr y la concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal. Después, se preparó una nueva muestra del material de prueba (1) y se repitió una serie de operaciones para llevar a cabo el tratamiento electrolítico precedente y su regeneración posterior. El peso de revestimiento de Zr y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal con respecto a la carga de tratamiento graduada en incrementos de 0,5 m<sup>2</sup>/L se muestran en la tabla 5.

La cantidad de solución de tratamiento de superficie de metal transferida cuando se extrajo una muestra del material de prueba (1) de la solución de tratamiento de superficie de metal después de llevarse a cabo el tratamiento electrolítico una vez se ajustó para que fuera 5,5 mL/m<sup>2</sup> y se añadieron el regenerador y/o agua de modo que la cantidad total de la solución de tratamiento de superficie de metal regenerada se mantuviera constante.

- 5 El regenerador se preparó a través de las etapas (1) y (3) en el procedimiento de producción de regenerador descrito anteriormente.

[Tabla 9]

Tabla 5-1

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Peso de revestimiento de Zr mg/m <sup>2</sup>	10,1	10,4	9,7	10,5	9,6	9,4	10,2	10,3	10,2	9,6	9,9
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

[Tabla 10]

Tabla 5-2

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Peso de revestimiento de Zr mg/m <sup>2</sup>	10,3	9,9	9,4	10,2	10,5	9,8	10,2	9,9	10,4	10,0
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

## &lt;Prueba de ejemplo 2&gt;

Una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene una concentración de Zr de 500 mg/L (fuente de suministro:  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ), una concentración de HF de 75 mg/L y una concentración de  $\text{HNO}_3$  de 4.000 mg/L (concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal: 700 mg/L; pH: 3,5; cantidad total: 10 L) se calentó a 50 °C, y un electrodo de Ti/Pt y una muestra del material de prueba (1) se usaron como el ánodo y el cátodo, respectivamente, para llevar a cabo el tratamiento electrolítico a 0,5 A/dm<sup>2</sup> durante 7 segundos (la muestra se sumergió en la celda a medida que se aplicaba una corriente a la misma) para obtener así una lámina de acero tratada en superficie en la cual se formó un revestimiento por conversión química que tiene un peso de revestimiento de Zr de aproximadamente 10 mg/m<sup>2</sup>. A continuación, un regenerador compuesto de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  y  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  y que tiene una concentración de Zr de 20 g/L y una relación de  $M_F/M_{Zr}$  de 1,1 (disolvente: agua) se usó para regenerar para mantener la concentración de Zr y la concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal. Después, se preparó una nueva muestra del material de prueba (1) y se repitió una serie de operaciones para llevar a cabo el tratamiento electrolítico precedente y su regeneración posterior. El peso de revestimiento de Zr y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal con respecto a la carga de tratamiento graduada en incrementos de 0,5 m<sup>2</sup>/L se muestran en la tabla 6.

La cantidad de solución de tratamiento de superficie de metal transferida cuando se extrajo una muestra del material de prueba (1) de la solución de tratamiento de superficie de metal después de llevarse a cabo el tratamiento electrolítico una vez se ajustó para que fuera 3 mL/m<sup>2</sup> y se añadieron el regenerador y/o agua de modo que la cantidad total de la solución de tratamiento de superficie de metal regenerada se mantuviera constante.

El regenerador se preparó a través de las etapas (1) y (3) en el procedimiento de producción de regenerador descrito anteriormente.

[Tabla 11]

Tabla 6-1

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Peso de revestimiento de Zr mg/m <sup>2</sup>	9,6	9,7	10,7	10,5	9,8	10,2	10,8	11,0	9,7	9,7	10,2
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente



[Tabla 12]

Tabla 6-2

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Peso de revestimiento de Zr mg/m <sup>2</sup>	10,1	9,8	10,6	10,0	10,1	10,8	10,8	10,6	10,7	10,5
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

## &lt;Prueba de ejemplo 3&gt;

Una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene una concentración de Zr de 500 mg/L (fuente de suministro:  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ), una concentración de HF de 75 mg/L y una concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 4.000 mg/L (concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal: 700 mg/L; pH: 3,5; cantidad total: 10 L) se calentó a 50 °C, y un electrodo de Ti/Pt y una muestra del material de prueba (2) se usaron como el ánodo y el cátodo, respectivamente, para llevar a cabo el tratamiento electrolítico a 0,5 A/dm<sup>2</sup> durante 7 segundos (la muestra se sumergió en la celda a medida que se aplicaba una corriente a la misma) para obtener así una lámina de acero tratada en superficie en la cual se formó un revestimiento por conversión química que tiene un peso de revestimiento de Zr de aproximadamente 10 mg/m<sup>2</sup>. A continuación, un regenerador compuesto de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  y  $\text{ZrOSO}_4$  y que tiene una concentración de Zr de 30 g/L y una relación de  $M_F/M_{Zr}$  de 1,6 (disolvente: agua) se usó para regenerar para mantener la concentración de Zr y la concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal. Después, se preparó una nueva muestra del material de prueba (1) y se repitió una serie de operaciones para llevar a cabo el tratamiento electrolítico precedente y su regeneración posterior. El peso de revestimiento de Zr y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal con respecto a la carga de tratamiento graduada en incrementos de 0,5 m<sup>2</sup>/L se muestran en la tabla 7.

La cantidad de solución de tratamiento de superficie de metal transferida cuando se extrajo una muestra del material de prueba (2) de la solución de tratamiento de superficie de metal después de llevarse a cabo el tratamiento electrolítico una vez se ajustó para que fuera 5 mL/m<sup>2</sup> y se añadieron el regenerador y/o agua de modo que la cantidad total de la solución de tratamiento de superficie de metal regenerada se mantuviera constante.

El regenerador se preparó a través de las etapas (1) y (3) en el procedimiento de producción de regenerador descrito anteriormente.

[Tabla 13]

Tabla 7-1

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
Peso de revestimiento de Zn mg/m <sup>2</sup>	10.0	10.3	10.3	9.6	11.0	9.9	9.4	9.3	10.2	9.7	10.8
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

[Tabla 14]

Tabla 7-2

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Peso de revestimiento de Zr mg/m <sup>2</sup>	9,3	11,0	10,6	9,5	9,6	10,7	9,1	9,4	10,0	9,4
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

## &lt;Prueba de ejemplo 4&gt;

Una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene una concentración de Zr de 500 mg/L (fuente de suministro:  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ), una concentración de HF de 75 mg/L y una concentración de  $\text{HNO}_3$  de 4.000 mg/L (concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal: 700 mg/L; pH: 3,5; cantidad total: 10 L) se calentó a 50 °C, y un electrodo de Ti/Pt y una muestra del material de prueba (2) se usaron como el ánodo y el cátodo, respectivamente, para llevar a cabo el tratamiento electrolítico a 0,5 A/dm<sup>2</sup> durante 7 segundos (la muestra se sumergió en la celda a medida que se aplicaba una corriente a la misma) para obtener así una lámina de acero tratada en superficie en la cual se formó un revestimiento por conversión química que tiene un peso de revestimiento de Zr de aproximadamente 10 mg/m<sup>2</sup>. A continuación, un regenerador compuesto de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  y  $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  y que tiene una concentración de Zr de 40 g/L y una relación de  $M_F/M_{Zr}$  de 2,1 (disolvente: agua) se usó para regenerar para mantener la concentración de Zr y la concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal. Después, se preparó una nueva muestra del material de prueba (2) y se repitió una serie de operaciones para llevar a cabo el tratamiento electrolítico precedente y su regeneración posterior. El peso de revestimiento de Zr y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal con respecto a la carga de tratamiento graduada en incrementos de 0,5 m<sup>2</sup>/L se muestran en la tabla 8.

La cantidad de solución de tratamiento de superficie de metal transferida cuando se extrajo una muestra del material de prueba (2) de la solución de tratamiento de superficie de metal después de llevarse a cabo el tratamiento electrolítico una vez se ajustó para que fuera 8 mL/m<sup>2</sup> y se añadieron el regenerador y/o agua de modo que la cantidad total de la solución de tratamiento de superficie de metal regenerada se mantuviera constante.

El regenerador se preparó a través de las etapas (1) y (3) en el procedimiento de producción de regenerador descrito anteriormente.

[Tabla 15]

Tabla 8-1

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Peso de revestimiento de Zr mg/m <sup>2</sup>	10,2	9,2	9,5	10,5	10,7	9,5	10,5	9,3	9,1	9,9	9,1
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

[Tabla 16]

Tabla 8-2

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Peso de revestimiento de Zi mg/m <sup>2</sup>	9,9	10,7	10,2	9,2	10,8	9,4	10,1	10,9	10,7	10,0
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

## &lt;Prueba de ejemplo 5&gt;

Una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene una concentración de Zr de 500 mg/L (fuente de suministro:  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ), una concentración de HF de 75 mg/L y una concentración de  $\text{HNO}_3$  de 4.000 mg/L (concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal: 700 mg/L; pH: 3,5; cantidad total: 10 L) se calentó a 50 °C, y un electrodo de Ti/Pt y una muestra del material de prueba (3) o (4) se usaron como el ánodo y el cátodo, respectivamente, para llevar a cabo el tratamiento electrolítico a 0,5 A/dm<sup>2</sup> durante 7 segundos (la muestra se sumergió en la celda a medida que se aplicaba una corriente a la misma) para obtener así una lámina de acero tratada en superficie en la cual se formó un revestimiento por conversión química que tiene un peso de revestimiento de Zr de aproximadamente 10 mg/m<sup>2</sup>. A continuación, un regenerador compuesto de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  y  $\text{Zr}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2\text{O}_2$  y que tiene una concentración de Zr de 25 g/L y una relación de  $M_F/M_{Zr}$  de 3,0 (disolvente: agua) se usó para regenerar para mantener la concentración de Zr y la concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal. Después, se preparó una nueva muestra del material de prueba (3) o (4) y se repitió una serie de operaciones para llevar a cabo el tratamiento electrolítico precedente y su regeneración posterior. El peso de revestimiento de Zr y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal con respecto a la carga de tratamiento graduada en incrementos de 0,5 m<sup>2</sup>/L en el caso de usar las muestras del material de prueba (3) se muestran en la tabla 9.

La cantidad de solución de tratamiento de superficie de metal transferida cuando se extrajo una muestra del material de prueba (3) o (4) de la solución de tratamiento de superficie de metal después de llevarse a cabo el tratamiento electrolítico una vez se ajustó para que fuera 14 mL/m<sup>2</sup> y se añadieron el regenerador y/o agua de modo que la cantidad total de la solución de tratamiento de superficie de metal regenerada se mantuviera constante.

El regenerador se preparó a través de las etapas (1) y (3) en el procedimiento de producción de regenerador descrito anteriormente.

También en el caso de usar las muestras del material de prueba (4), el peso de revestimiento de Zr fue aproximadamente constante incluso cuando la carga de tratamiento aumentó y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal también fue transparente, como en la tabla 9.



[Tabla 17]

Tabla 9-1

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Peso de revestimiento de Zr mg/m <sup>2</sup>	9,7	9,2	9,8	10,1	9,1	10,7	10,7	9,6	10,6	9,6	9,4
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

[Tabla 18]

Tabla 9-2

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Peso de revestimiento de Zr mg/m <sup>2</sup>	9,9	9,8	10,0	10,1	10,2	9,3	9,0	10,0	9,7	9,4
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

## &lt;Prueba de ejemplo 6&gt;

Una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene una concentración de Zr de 500 mg/L (fuente de suministro:  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ), una concentración de HF de 75 mg/L y una concentración de  $\text{HNO}_3$  de 4.000 mg/L (concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal: 700 mg/L; pH: 3,5; cantidad total: 10 L) se calentó a 50 °C, y un electrodo de Ti/Pt y una muestra del material de prueba (3) o (4) se usaron como el ánodo y el cátodo, respectivamente, para llevar a cabo el tratamiento electrolítico a 0,5 A/dm<sup>2</sup> durante 7 segundos (la muestra se sumergió en la celda a medida que se aplicaba una corriente a la misma) para obtener así una lámina de acero tratada en superficie en la cual se formó un revestimiento por conversión química que tiene un peso de revestimiento de Zr de aproximadamente 10 mg/m<sup>2</sup>. A continuación, un regenerador compuesto de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  y  $\text{Zr}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2\text{O}_2$  y que tiene una concentración de Zr de 25 g/L y una relación de  $M_F/M_{Zr}$  de 3,5 (disolvente: agua) se usó para regenerar para mantener la concentración de Zr y la concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal. Después, se preparó una nueva muestra del material de prueba (3) o (4) y se repitió una serie de operaciones para llevar a cabo el tratamiento electrolítico precedente y su regeneración posterior. El peso de revestimiento de Zr y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal con respecto a la carga de tratamiento graduada en incrementos de 0,5 m<sup>2</sup>/L en el caso de usar las muestras del material de prueba (3) se muestran en la tabla 10.

La cantidad de solución de tratamiento de superficie de metal transferida cuando se extrajo una muestra del material de prueba (3) o (4) de la solución de tratamiento de superficie de metal después de llevarse a cabo el tratamiento electrolítico una vez se ajustó para que fuera 20 mL/m<sup>2</sup> y se añadieron el regenerador y/o agua de modo que la cantidad total de la solución de tratamiento de superficie de metal regenerada se mantuviera constante.

El regenerador se preparó a través de las etapas (1) y (3) en el procedimiento de producción de regenerador descrito anteriormente.

También en el caso de usar las muestras del material de prueba (4), el peso de revestimiento de Zr fue aproximadamente constante incluso cuando la carga de tratamiento aumentó y el aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal también fue transparente, como en la tabla 10.

[Tabla 19]

Tabla 10-1

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Peso de revestimiento de Zr mg/m <sup>2</sup>	10,2	9,1	9,4	10,2	9,5	9,6	9,1	9,6	9,3	9,6	9,3
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

[Tabla 20]

Tabla 10-2

Carga de tratamiento m <sup>2</sup> /L	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Peso de revestimiento de Zi mg/m <sup>2</sup>	10,9	10,4	9,4	10,8	9,1	9,9	9,7	10,1	9,1	9,1
Aspecto de la solución de tratamiento	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente

Tal como se aprecia de la tabla 1 que muestra los resultados de la prueba comparativa 1, sin regeneración de la solución de tratamiento de superficie de metal, la concentración de Zr en la solución de tratamiento de superficie de metal disminuye y se produce HF como subproducto con la deposición de una película de Zr y se estabilizan los iones Zr, lo cual dificulta la deposición de película bajo las mismas condiciones electrolíticas. Tal como se aprecia de la tabla 2 que muestra los resultados de la prueba comparativa 2, como resultado del suministro de  $H_2ZrF_6$  para el Zr consumido, la concentración de iones Zr se mantiene a un nivel constante pero no puede suprimirse un aumento en la concentración de HF, conduciendo así a deterioro considerable en las propiedades del revestimiento de Zr.

Aunque teóricamente parece que el  $ZrO(NO_3)_2$  que no contiene HF permite el suministro de iones Zr en tanto que suprimiendo un aumento en la concentración de HF, tal como se aprecia de la tabla 3 que muestra los resultados de la prueba comparativa 3, se deposita  $ZrO(NO_3)_2$  que tiene la propiedad de depositarse a un pH de aproximadamente 2,0 en cuanto se introduce en la solución de tratamiento de superficie de metal a un pH de 3,5. Como no sólo es imposible el suministro de iones Zr sino también la retención de HF, este material no funciona en absoluto como el regenerador y de ahí que no pueda impedirse que se deterioren las propiedades del revestimiento de Zr. Tal como puede apreciarse de la tabla 4 que muestra los resultados de la prueba comparativa 4, aunque simplemente se suministren HF y Zr en forma de  $H_2ZrF_6$  y  $ZrO(NO_3)_2$ , sólo son eficaces los iones Zr suministrados en forma de  $H_2ZrF_6$  y se deposita  $ZrO(NO_3)_2$  como en la prueba comparativa 3. Por consiguiente, estos materiales no funcionan como el regenerador como antes y no pueden impedir el deterioro de las propiedades del revestimiento de Zr. Esto sugiere que el regenerador descrito en [0033] de la bibliografía sobre patentes 1 realmente no es eficaz.

Por otra parte, tal como se aprecia de las tablas 5 a 10 que muestran los resultados de las pruebas de ejemplo 1 a 6, se puso de manifiesto que el regenerador usado en cada una de las pruebas de ejemplo no tiene problema en las propiedades del revestimiento de Zr y el aspecto de la solución de tratamiento, y el suministro de iones Zr y la retención de HF que no podían lograrse hasta ahora pueden llevarse a cabo simultáneamente para mantener la solución de tratamiento de superficie de metal a un nivel sustancial sin drenaje. En estos casos, se muestra que puede usarse cualquier tipo de compuesto de circonio libre de flúor si se selecciona de entre los materiales anteriores.

#### <Prueba de funcionamiento>

Una solución de tratamiento de superficie de metal que tiene una concentración de Zr de 1.500 mg/L (fuente de suministro:  $H_2ZrF_6$ ), una concentración de HF de 120 mg/L y una concentración de  $HNO_3$  de 8.000 mg/L (concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal: 1.995 mg/L; pH: 3,5; cantidad total: 10 L) se calentó a 50 °C, y un electrodo de Ti/Pt y una muestra del material de prueba (3) o (4) se usaron como el ánodo y el cátodo, respectivamente, para llevar a cabo el tratamiento electrolítico a 0,7 A/dm<sup>2</sup> durante 3 segundos (la muestra se sumergió en la celda a medida que se aplicaba una corriente a la misma) para obtener así una lámina de acero tratada en superficie en la cual se formó un revestimiento por conversión química que tiene un peso de revestimiento de Zr de aproximadamente 8 mg/m<sup>2</sup>. A continuación, se prepararon regeneradores compuestos de  $H_2ZrF_6$  y  $Zr_2(CO_3)(OH)_2O_2$ , que tienen una concentración de Zr de 25 g/L y que también tienen una relación de  $M_F/M_{Zr}$  variable tal como se muestra en la tabla 11 (disolvente: agua) y se usó uno de los regeneradores para regenerar para mantener la concentración de Zr y la concentración total de F en la solución de tratamiento de superficie de metal. Después, se repitió una serie de operaciones que incluye el tratamiento electrolítico y la regeneración descritos anteriormente y se comprobaron las variaciones de componentes en la solución de tratamiento de superficie de metal en la carga de tratamiento final de 2.500 m<sup>2</sup>/L.

La tabla 11 muestra los resultados usando la muestra de material de prueba (3). También se obtuvieron los mismos resultados que en la tabla 11 en el caso de usar la muestra de material de prueba (4).

#### <Evaluación>

La concentración de HF en la solución de tratamiento de superficie de metal se midió con un medidor de iones flúor para comprobar las variaciones de componentes. El tratamiento electrolítico se llevó a cabo a 0,7 A/dm<sup>2</sup> durante 3 segundos (la muestra se sumergió en la celda a medida que se aplicaba una corriente a la misma) y se midió el peso de revestimiento de Zr. Desde un puntos de vista práctico, ninguna muestra debería clasificarse como "pobre".

#### (Criterios de evaluación)

Excelente: La concentración de HF varía dentro de  $\pm 10$  % de la concentración de HF en la solución de tratamiento inicial, el peso de revestimiento de Zr no cambia sustancialmente comparado con el del primer tratamiento electrolítico, y la solución de tratamiento de superficie de metal fue transparente.

Bueno: La concentración de HF varía en un intervalo que excede de  $\pm 10$  % pero dentro de  $\pm 30$  % de la concentración de HF en la solución de tratamiento inicial, el peso de revestimiento de Zr no cambia sustancialmente comparado con el del primer tratamiento electrolítico, y la solución de tratamiento de superficie de metal fue transparente.

Regular: La concentración de HF varía en un intervalo que excede de  $\pm 30$  % de la concentración de HF en la solución de tratamiento inicial pero el peso de revestimiento de Zr no cambia sustancialmente comparado con el del

primer tratamiento electrolítico y la solución de tratamiento de superficie de metal fue transparente.

Malo: El peso de revestimiento de Zr no puede mantenerse a un nivel específico o la solución de tratamiento se enturbia.

5 Los resultados de la prueba de funcionamiento se muestran en la tabla 11. La tabla 11 pone de manifiesto que el regenerador es excelente en el peso de revestimiento de Zr y la estabilidad de la solución de tratamiento a una relación de  $M_F/M_{Zr}$  inferior a 4,0. También se pone de manifiesto que es posible hacer constante la concentración de HF en la solución de tratamiento de superficie de metal y obtener un peso de revestimiento de Zr suficiente a una relación de  $M_F/M_{Zr}$  de 2,8 a 3,2.

10 Como la solución mezclada de ácido hexafluorocircónico y nitrato de circonio tal como se describe en el párrafo [0033] de bibliografía sobre patentes 1 (el documento JP 2009-84623 A) tiene una relación de  $M_F/M_{Zr}$  de 4,0, el regenerador no logra los efectos deseados tal como se muestran en la tabla 11.

Tabla 11

$M_F/M_{Zr}$	1,60	1,90	2,40	2,80	3,00	3,20	3,40	3,64	3,80	4,00	4,30
Evaluación	Regular	Bueno	Bueno	Excelente	Excelente	Excelente	Bueno	Bueno	Bueno	Malo	Malo

15 De lo anterior se pone de manifiesto que, usando el regenerador de la invención, las variaciones en la composición de la solución de tratamiento de superficie de metal pueden suprimirse sin drenaje en tanto que manteniendo las propiedades del revestimiento de Zr y las propiedades de aspecto de la solución de tratamiento de superficie de metal.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Un regenerador para uso en el suministro de iones circonio a una solución de tratamiento de superficie de metal que contiene iones circonio e iones flúor y que se usa para formar, sobre una superficie de una lámina de acero, un revestimiento por conversión química que contiene circonio mediante tratamiento electrolítico, comprendiendo el regenerador:
- (C) un compuesto de circonio libre de flúor; y al menos uno de (A) ácido hexafluorocircónico o una sal del mismo y (B) ácido fluorhídrico o una sal del mismo, en el que
- una concentración total (g/L) de los iones circonio derivados del ácido hexafluorocircónico o una sal del mismo (A) y el compuesto de circonio libre de flúor (C) es al menos 20,
- 10 una relación ( $M_F/M_{Zr}$ ) de una cantidad molar total de los iones flúor ( $M_F$ ) derivados del ácido hexafluorocircónico o una sal del mismo (A) y el ácido fluorhídrico o una sal del mismo (B) a una cantidad molar total de los iones circonio ( $M_{Zr}$ ) derivados del ácido hexafluorocircónico o una sal del mismo (A) y el compuesto de circonio libre de flúor (C) es 0,01 o más pero menos de 4,00, **caracterizado porque**
- el regenerador tiene un pH de 0 a 1,5.
- 15 2.- El regenerador según la reivindicación 1, en el que el compuesto de circonio libre de flúor (C) es al menos uno seleccionado del grupo constituido por oxinitrato de circonio, oxisulfato de circonio, acetato de circonio, hidróxido de circonio, y carbonatos básicos de circonio.
- 20 3.- Un procedimiento para producir una lámina de acero tratada en superficie que comprende: electrolizar continuamente una lámina de acero en una solución de tratamiento de superficie de metal que contiene iones circonio e iones flúor para formar un revestimiento por conversión química que contiene circonio sobre la lámina de acero,
- caracterizado porque** el regenerador según la reivindicación 1 o 2 se añade a la solución de tratamiento de superficie de metal para suministrar iones circonio.
- 25 4.- El procedimiento según la reivindicación 3, en el que, en un caso en el que la relación ( $M_F/M_{Zr}$ ) en la solución de tratamiento de superficie de metal se aparta de un intervalo de 6,0 a 15,0, el regenerador se añade a la solución de tratamiento de superficie de metal para suministrar iones circonio de modo que la proporción ( $M_F/M_{Zr}$ ) vuelva al intervalo anterior.