

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 514**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34	(2006.01)
C23C 22/36	(2006.01)
C23C 22/07	(2006.01)
C23C 22/83	(2006.01)
C23C 28/02	(2006.01)
B32B 15/01	(2006.01)
C25D 11/26	(2006.01)
C25D 5/48	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2011 PCT/JP2011/056845**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11118588**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2011 E 11759393 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2551377**

54 Título: **Método para producir una lámina de acero para un recipiente**

30 Prioridad:

11.11.2010 JP 2010252742
23.03.2010 JP 2010066981
23.03.2010 JP 2010066977

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.11.2017

73 Titular/es:

NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071, JP

72 Inventor/es:

TACHIKI, AKIRA;
HIRANO, SHIGERU;
YOKOYA, HIROKAZU;
NODA, MASAKAZU;
NISHIDA, HIROSHI y
HASEGAWA, KAZUSHIGE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 642 514 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

Método para producir una lámina de acero para un recipiente

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una lámina de acero para un recipiente que tiene excelente trabajabilidad, soldabilidad, adhesión de película, adhesión de material de revestimiento, resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, resistencia a la oxidación, y aspecto externo, y a un método de fabricación de la misma.

Antecedentes de la invención

10 Los recipientes metálicos usados para bebidas y alimentos se clasifican principalmente en latas de dos piezas y latas de tres piezas. La lata de dos piezas representada por una lata DI se fabrica realizando un procedimiento de estirado y planchado y realizando a continuación un revestimiento sobre el lado de la superficie interior de la lata y realizando revestimiento e impresión sobre el lado de la superficie exterior de la lata. La lata de tres piezas se fabrica realizando un revestimiento sobre una superficie correspondiente a una superficie interior de la lata, realizando una impresión sobre una superficie correspondiente a la superficie exterior de la lata, y a continuación realizando la soldadura de un cuerpo de lata.

15 El procedimiento de revestimiento es una necesidad para cualquiera de los tipos de lata antes y después de fabricar la lata. Se usa un material de revestimiento basado en agua o basado en disolvente durante el revestimiento, y a continuación se realiza un horneado. Sin embargo, en el procedimiento de revestimiento, se generan residuos (residuos de disolventes y similares) y gases de escape (dióxido de carbono y similares) del material de revestimiento. En los últimos años, con el propósito de la protección del medio ambiente global, se ha hecho un
20 esfuerzo para reducir la cantidad de residuos y gas de escape generados. Particularmente, en lugar del revestimiento, ha recibido atención una técnica de estratificación de una película y se ha popularizado rápidamente.

Hasta ahora, con respecto a una lata de dos piezas, se han proporcionado varios métodos de fabricación de una lata estratificando una película y técnicas relacionadas con los métodos. Por ejemplo, hay "un método de fabricación de una lata estirada y planchada (Documento de patente 1)", "una lata estirada y planchada (Documento de patente 2)",
25 "un método de fabricación de una lata muy estirada de paredes delgadas (Documento de patente 3)", "una lámina de acero revestida para una lata estirada y planchada (Documento de patente 4)", y similares.

Además, con respecto a la lata de tres piezas, hay "una tira de acero estratificada en película para una lata de tres piezas y un método de fabricación de la misma (Documento de patente 5)", "una lata de tres piezas que tiene una película orgánica de estructura multicapa sobre una superficie exterior de la lata (Documento de patente 6)", "una
30 lámina de acero para una lata de tres piezas que tiene una película orgánica multicapa en tiras (Documento de patente 7)", "un método de fabricación de una lámina de acero laminado en tiras para una lata de tres piezas (Documento de patente 8)", y similares.

Por otra parte, para una lámina de acero usada como sustrato de una película estratificada, en muchos casos se usa una película de cromato sometida a un tratamiento de cromato electrolítico. La película de cromato tiene una
35 estructura de doble capa en la que está presente una capa de óxido de cromo hidratado en la capa superior de la capa de cromo metálico. Por lo tanto, la película estratificada (una capa adhesiva en el caso de una película con un adhesivo) asegura la adhesión a la lámina de acero por medio de la capa de óxido de cromo hidratado de la película de cromato. Aunque el mecanismo mediante el cual se consigue la adhesión no se ha aclarado en detalle, se dice que el mecanismo implica el enlace de hidrógeno del grupo hidroxilo del óxido de cromo hidratado y el grupo
40 funcional tal como el grupo carbonilo o el grupo éster de la película estratificada.

Además, desde el punto de vista de la protección del medio ambiente global, se requiere una película que no use cromato, de modo que se describe una técnica alternativa de proporcionar una película de tratamiento de conversión química (Documento de patente 9) por medio de un tratamiento electrolítico con una disolución que contiene Zr y F.

Además, como recipientes para bebidas y alimentos, se han usado ampliamente recipientes metálicos en forma de
45 latas de láminas de acero tales como una lámina de acero chapado con níquel, una lámina de acero chapado con estaño o una lámina de acero chapado con aleación de estaño. En tales recipientes metálicos, el revestimiento se necesita realizar antes o después de fabricar las latas. Sin embargo, en los últimos años, desde el punto de vista de la protección del medio ambiente global, para reducir los residuos producidos a partir de los materiales de revestimiento tales como residuos de disolventes o gases de escape tales como dióxido de carbono, la
50 estratificación de una película se ha realizado ampliamente en lugar del revestimiento.

Además, como una lámina de acero para un recipiente usada como sustrato de un revestimiento o una película de estratificado, en muchos casos, se ha usado una lámina de acero sometida a un tratamiento de antioxidación por cromato usando cromato hexavalente o similares para asegurar la adhesión entre la lámina de acero y el revestimiento o la película y la resistencia a la corrosión (por ejemplo, consulte el Documento de patente 10).
55 Además, la lámina de acero tratada con cromato está formada de una capa de revestimiento hecha de una resina orgánica sobre la película tratada con cromato con el fin de impartir resistencia a los disolventes orgánicos,

resistencia a las huellas dactilares, resistencia al rayado, propiedades lubricantes y similares, según sea necesario.

5 Sin embargo, recientemente, dado que el cromato hexavalente usado en el tratamiento con cromato es perjudicial para el medio ambiente, existe un movimiento para reemplazar el tratamiento con cromato que se ha realizado hasta ahora en láminas de acero para recipientes. Por otra parte, una película de cromato formada sobre la superficie de la lámina de acero por el tratamiento con cromato tiene un alto grado de resistencia a la corrosión y adhesión de revestimiento (o película). Por lo tanto, en el caso en el que no se realice el tratamiento con cromato, se espera una degradación significativa de la resistencia a la corrosión o de la adhesión del revestimiento. Por lo tanto, se requiere formar una capa antioxidación que tenga buena resistencia a la corrosión y adhesión de revestimiento realizando un tratamiento de antioxidación sobre la superficie de una lámina de acero para un recipiente en lugar del tratamiento con cromato. Como tratamiento antioxidación en lugar del tratamiento con cromato, se han propuesto varios métodos de tratamiento de la superficie como sigue.

10 Por ejemplo, en el Documento de patente 11, se describe un método de tratamiento de sumergir una lámina de acero chapado con estaño en un líquido de tratamiento de conversión química que contiene iones fosfato y un agente de copulación de silano o aplicar el líquido de tratamiento de conversión química a la lámina de acero y secar la resultante.

15 Además, por ejemplo, en el Documento de patente 12, se describe un método de tratamiento de la superficie de una lámina de acero chapado con estaño mediante una reacción electrolítica usando un compuesto de fosfato. En el Documento de patente 13, se describe un método para realizar un tratamiento de la superficie sobre un material de aluminio mediante una reacción electrolítica usando un compuesto basado en titanio.

20 Además, por ejemplo, en los Documentos de Patente 14 y 15, se describe un método de tratamiento electrolítico catódico de un material de acero chapado con estaño o aleación basada en estaño usando un agente de tratamiento de conversión química que contiene un compuesto que contiene circonio y un compuesto que contiene flúor.

25 Además, por ejemplo, en el Documento de patente 16, se describe un método para realizar un tratamiento electrolítico u otros tratamientos de conversión química sobre una lámina de acero chapado con estaño usando un líquido de tratamiento que contiene iones fosfato y por lo menos uno de iones titanio e iones circonio.

Además, por ejemplo, en el Documento de patente 17, se describe un material metálico que tiene una capa de tratamiento inorgánico que contiene iones circonio y iones flúor y no contiene iones fosfato y una capa de tratamiento orgánico y uno de sus métodos de tratamiento.

30 Además, por ejemplo, en el Documento de patente 18, se describe un método para realizar un tratamiento electrolítico o un tratamiento de inmersión en una lámina de acero chapado con níquel usando un líquido de tratamiento que contiene iones circonio y materia orgánica. Además, por ejemplo, en el Documento de patente 19, se describe un método para realizar un tratamiento electrolítico o un tratamiento de inmersión en una lámina de acero chapado con níquel usando un líquido de tratamiento que contiene iones circonio, iones fosfato y materia orgánica.

35 **Documentos de la técnica relacionados**

Documentos de Patente

[Documento de patente 1] Publicación de Patente Japonesa (concedida) No. 1571783

[Documento de patente 2] Publicación de Patente Japonesa (concedida) No. 1670957

[Documento de patente 3] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, primera Publicación No. H02-263523

40 [Documento de patente 4] Publicación de Patente Japonesa (concedida) No. 1601937

[Documento de patente 5] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, primera Publicación No. H03-236954

[Documento de patente 6] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, primera Publicación No. H05-124648

[Documento de patente 7] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, primera Publicación No. H05-111979

[Documento de patente 8] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, primera Publicación No. H05-147181

45 [Documento de patente 9] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, primera Publicación No. 2009-84623

[Documento de patente 10] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación N° 2000-239855

[Documento de patente 11] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación N° 2004-60052

[Documento de patente 12] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, primera Publicación No. 2000-234200

[Documento de patente 13] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, primera Publicación No. 2002-194589

[Documento de patente 14] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación N° 2005-325402

[Documento de patente 15] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, primera Publicación No. 2005-23422

[Documento de patente 16] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, primera Publicación N° S54-68734

5 [Documento de patente 17] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, primera Publicación No. 2006-9047

[Documento de patente 18] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación N° 2008-50641

[Documento de patente 19] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, primera Publicación N° 2009-1851.

El documento JP 2010-013728 A describe una lámina de acero para recipientes y un método para fabricar la misma.

Descripción de la invención

10 Problemas a resolver por la invención

Ciertamente, las técnicas anteriores contribuyen significativamente a la protección del medio ambiente global. Sin embargo, por otra parte, en los últimos años, en el mercado de envases de bebidas, existe una fuerte competencia en costo y calidad entre botellas de PET, botellas y materiales tales como el papel. Por lo tanto, se exigen excelente trabajabilidad, soldabilidad, adherencia de película, adhesión del material de revestimiento, resistencia a la corrosión
15 bajo una película de revestimiento, resistencia a la oxidación y aspecto externo tanto de las láminas de acero anteriores para recipientes estratificados como del revestimiento de la técnica relacionada.

Además, en los últimos años, en los países occidentales, se ha comenzado a exigir la restricción del uso de sustancias peligrosas como el plomo y el cadmio y la consideración de los entornos de trabajo en las instalaciones de fabricación y, por lo tanto, se requiere una película sin cromato y sin degradación en la trabajabilidad durante la
20 fabricación de latas. En respuesta a tales circunstancias, por ejemplo, en el Documento de patente 9 y similares, se propone una película de tratamiento de conversión química que contiene un compuesto de circonio debido a un tratamiento electrolítico con una disolución que contiene iones circonio e iones flúor.

Sin embargo, dado que los iones flúor están contenidos en la disolución, puede haber casos en los que se degrade la adhesión (adhesión secundaria) de un material de revestimiento, una película y similares impartida sobre la
25 película, y se degrade la resistencia a la oxidación o la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento. Se cree que la causa de este problema es que los iones flúor se incorporan en la película de tratamiento de conversión química dependiendo de las condiciones durante la formación de la película de tratamiento de conversión química y los iones se eluyen de la película durante un tratamiento a alta temperatura en presencia de vapor de agua que contiene humedad, tal como un tratamiento en retorta, o similares.

Además, en el método descrito en el Documento de patente 11, se tienen que realizar los procedimientos de realizar la inmersión en el líquido de tratamiento de conversión química o aplicar el líquido de tratamiento de conversión química y secar lo resultante. Por lo tanto, hay problemas por el hecho de que la productividad es pobre y no se obtiene la resistencia a la corrosión satisfactoria que está en un grado igual o mayor que en el caso en el que se realiza un tratamiento con cromato. Además, en el Documento de patente 12, se describen los métodos por la
30 reacción electrolítica usando el compuesto de fosfato en el Documento de patente 12 y el compuesto de titanio en el Documento de patente 13. Sin embargo, existe un problema por el hecho de que no se obtiene resistencia satisfactoria a la corrosión.

Además, en los Documentos de Patente 14, 15, 16, 17, 18 y 19, se describen los métodos por las reacciones electrolíticas que contienen iones circonio e iones fluoruro. Sin embargo, incluso en estos métodos, existe un
40 problema por el hecho de que no se obtienen productividad y resistencia a la corrosión satisfactorias.

Además, en los métodos de los documentos de patente 14 a 19, se describe que se forma una densa película que contiene circonio con el fin de obtener satisfactoria resistencia a la corrosión y adhesión de película orgánica tal como un material de revestimiento y una película. Sin embargo, en el caso de que se asegure una elevada cantidad de adhesión de circonio, hay problemas por el hecho de que el tratamiento puede ser difícil de realizar en un corto
45 tiempo, no se obtiene un aspecto externo satisfactorio debido a la irregularidad adherida y no se obtiene una adhesión suficiente de la película orgánica. Con respecto a las condiciones de un tratamiento electrolítico que se considera que es esencial para formar una película densa para obtener un buen aspecto externo y resistencia a la corrosión acelerando la adhesión de circonio y para satisfacer la adhesión a la película orgánica tal como el material de revestimiento o la película y las condiciones de un tratamiento posterior, no se menciona, particularmente, una
50 reducción en la adhesión a la película orgánica tal como el material de revestimiento o la película debido a los iones fluoruro que permanecen en la película en el tratamiento posterior. Además, no se describe en detalle un método para resolver los problemas durante la fabricación.

La presente invención se ha realizado teniendo en consideración las circunstancias anteriores y un objetivo de la

misma es proporcionar una lámina de acero para un recipiente que tenga una excelente trabajabilidad, soldabilidad, adhesión de película, adhesión de material de revestimiento, resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, resistencia a la oxidación, aspecto externo con respecto a una película de tratamiento de conversión química sobre la lámina de acero formada en una disolución que contiene iones circonio e iones flúor incluso en un caso en el que se realiza un tratamiento de la superficie en lugar de un tratamiento de cromato y un método de fabricación de la misma.

Medios para resolver los problemas

La presente invención es como sigue.

(1) Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar una lámina de acero para un recipiente, en el que la lámina de acero comprende: una capa chapada que contiene una cantidad de adhesión de 300 a 1.000 mg/m² de níquel, proporcionada sobre por lo menos una superficie de una lámina de acero en forma de Ni metálico; y una película de tratamiento de conversión química formada sobre la lámina de acero chapado en la que una cantidad de Zr metálico de la película de tratamiento de conversión química es de 1,0 a 50 mg/m², una cantidad de 0,5 a 25 mg/m² de un compuesto de fosfato está contenida en cuanto a cantidad de P y una densidad numérica de átomos de F medida por análisis de XPS de un plano de 2 nm y un plano de 4 nm en una dirección en profundidad obtenida por un tratamiento de bombardeo iónico es igual o menor de 2% atómico,

en la que el método comprende: aplicar una capa chapada que contiene una cantidad de adhesión de 300 a 1.000 mg/m² de níquel en forma de Ni metálico a por lo menos una superficie de una lámina de acero; formar la película de tratamiento de conversión química sobre la lámina de acero chapado realizando un tratamiento electrolítico catódico con una disolución que contiene hexafluorocirconato(IV) de amonio, iones F, iones fosfato e iones nitrato y que tiene un pH en el intervalo de 3 a 4, y a continuación realizar un tratamiento de lavado con agua caliente a 40°C o más durante 0,5 o más segundos, en la que la temperatura de dicha disolución está en el intervalo de 10 a 50°C; y en la que en dicha disolución la concentración de compuesto de circonio como concentración de circonio metálico es de 100 a 3.000 ppm, la concentración de HF es de 50 a 400 ppm, la concentración de PO₄³⁻ es de 50 a 2.000 ppm y la concentración de NO₃⁻ igual o mayor de 3.000 ppm; en la que para el tratamiento electrolítico catódico la densidad de corriente de electrólisis es de 0,05 a 50 A/dm² y el tiempo de aplicación de la corriente es de 0,01 a 5 s.

(2) Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método para fabricar la lámina de acero para un recipiente descrito en (1), que incluye: realizar el lavado con agua a una temperatura igual o mayor de 20°C e igual o menor de 60°C durante 0,1 o más segundos, y realizar a continuación un tratamiento de lavado con agua caliente a 40°C o más durante 0,5 o más segundos.

Efectos de la invención

Según la lámina de acero para un recipiente, se hace que la cantidad de iones de flúor que permanecen en la película sea igual o menor de un valor prescrito, de modo que es posible proporcionar una lámina de acero para un recipiente que tenga excelente trabajabilidad, soldabilidad, adhesión de película, adhesión de material de revestimiento, resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, resistencia a la oxidación y aspecto externo.

Además, según el método de fabricación de la lámina de acero para un recipiente, incluso en el caso en el que el tratamiento superficial se realiza en lugar de un tratamiento con cromato, es posible proporcionar un método de fabricación de la lámina de acero para un recipiente que tenga una excelente trabajabilidad, soldabilidad, adherencia de película, adhesión de material de revestimiento, resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, resistencia a la oxidación y aspecto externo.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista explicativa que muestra un comportamiento de adhesión en un tratamiento electrolítico de iones circonio (el lado superior de la figura) y un efecto del incremento de iones nitrato (el lado inferior de la figura).

La FIG. 2 es una vista explicativa que muestra una imagen de un efecto de la adición de iones nitrato a un líquido de tratamiento.

La FIG. 3 es un gráfico que muestra un ejemplo de la relación entre una cantidad de adición de iones nitrato y una cantidad de adhesión de circonio.

La FIG. 4 es un diagrama que muestra un ejemplo del resultado del análisis usando XPS del efecto de retirar iones flúor en un caso en el que el lavado se realiza con agua a 25°C durante 0,3 segundos (el lado superior de la figura) y en el caso en el que el lavado se realiza con agua a 40°C durante 0,5 segundos (el lado inferior de la figura).

Realizaciones de la invención

Los inventores han estudiado intensamente las aplicaciones de una película de tratamiento de conversión química que contiene un compuesto de circonio en una disolución que contiene iones flúor como una nueva película que

reemplaza a una película de cromato. Como resultado, se encontró que, con respecto a una película de tratamiento de conversión química que contiene un compuesto de circonio o una película de tratamiento de conversión química que contiene un compuesto de circonio y un compuesto de fosfato, una película en la que la cantidad de iones flúor que permanece en la película es igual a o más pequeña que un valor prescrito, forma un enlace covalente muy fuerte con un revestimiento o una película estratificada, obteniendo por ello una mejor trabajabilidad, soldabilidad, adhesión de la película, adhesión del material de revestimiento, resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, resistencia a la oxidación y aspecto externo que los de la película de cromato existente.

De aquí en adelante, se describirá en detalle una lámina de acero para un recipiente, que tiene una película de tratamiento de conversión química formada realizando una inmersión o un tratamiento electrolítico catódico con una disolución que contiene iones circonio e iones flúor según una realización de la presente invención basada en los hallazgos anteriores.

Una lámina de acero que es la lámina original de la lámina de acero para un recipiente no está particularmente restringida, y se puede usar una lámina de acero típica usada como material de recipiente. El método de fabricación, material y similares de la lámina original no están particularmente restringidos, y la lámina original se fabrica por medio de procedimientos tales como laminación en caliente, decapado, laminación en frío, recocido y endurecimiento por laminación en frío de un procedimiento típico de fabricación de piezas de acero.

Se aplica una capa chapada que contiene níquel a la lámina original. Además, también se puede aplicar una capa chapada que contiene estaño además de níquel. El método de aplicación de la capa chapada no está particularmente restringido. Por ejemplo, se pueden usar técnicas bien conocidas tales como un método de electrodeposición, un método de deposición a vacío y un método de pulverización catódica, y se puede añadir un tratamiento térmico para aplicar una capa de difusión. Además, el níquel se puede incluir en forma de un chapado de aleación de Fe-Ni que es una aleación con acero.

En la capa chapada aplicada de esta manera, la cantidad de níquel es de 300 a 1.000 mg/m² en forma de Ni metálico. Además, en el caso de contener estaño, la cantidad de estaño puede ser de 100 a 15.000 mg/m² en forma de Sn metálico.

El níquel contribuye a una excelente adhesión de material de revestimiento, adhesión de película, resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y soldabilidad. Para esto, se necesita una cantidad de 300 mg/m² o más en forma de Ni metálico. El efecto de mejorar tales características se incrementa a medida que se incrementa la cantidad de adhesión de níquel. Sin embargo, el efecto potenciador se satura a una cantidad de 1.000 mg/m² o más de níquel, lo que es económicamente desventajoso. Por lo tanto, es preferible que la cantidad de adhesión de níquel sea igual o menor de 1.000 mg/m² en forma de Ni metálico.

El estaño contribuye a una excelente trabajabilidad, soldabilidad y resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento. Es preferible que se aplique una cantidad de 100 mg/m² o más de estaño con el fin de asegurar una resistencia a la corrosión suficiente bajo una película de revestimiento, se aplique una cantidad de 400 mg/m² o más de estaño para asegurar suficiente soldabilidad, y se aplique una cantidad de 1.000 mg/m² o más de estaño para asegurar una trabajabilidad suficiente en forma de Sn metálico. Se puede esperar un incremento de tales efectos a medida que se incrementa la cantidad de adhesión de estaño. Sin embargo, el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento se satura a una cantidad de 15.000 mg/m² o más de estaño, lo que es económicamente desventajoso. Por lo tanto, es preferible que la cantidad de estaño adherido sea igual o menor de 15.000 mg/m² en forma de Sn metálico. Además, se forma una capa de aleación de estaño realizando un tratamiento de reflujo después del chapado con estaño, de modo que se mejora adicionalmente la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento.

En este caso, las cantidades de Ni metálico y Sn metálico contenidas en la capa chapada se pueden medir, por ejemplo, mediante un procedimiento de fluorescencia de rayos X. En este caso, usando una muestra de adhesión de níquel de la cual se conoce la cantidad de Ni metálico, se especifica de antemano una curva de calibración con respecto a las cantidades de Ni metálico y se especifica relativamente una cantidad de Ni metálico usando la curva de calibración. Similarmente, en el caso de las cantidades de Sn metálico, usando una muestra de adhesión de estaño de la que se conoce la cantidad de Sn metálico, se especifica de antemano una curva de calibración con respecto a las cantidades de Sn metálico y se especifica una cantidad de Sn metálico usando la curva de calibración.

En la lámina de acero para un recipiente según esta realización, se forma una película de tratamiento de conversión química en la capa superior de la capa chapada descrita anteriormente. La película de tratamiento de conversión química se puede formar por un tratamiento de inmersión de la inmersión de una lámina de acero en una disolución de tratamiento de conversión química que tiene iones circonio, iones flúor y, además, iones fosfato disueltos, por un tratamiento electrolítico catódico. En este caso, durante el tratamiento de inmersión, se forman diversos tipos de películas por erosión química del sustrato, y de este modo las películas adheridas se vuelven no uniformes. Además, se alarga el tiempo de tratamiento, lo que es desventajoso para la productividad industrial. Por otra parte, durante el tratamiento electrolítico catódico, mediante un efecto de limpieza superficial debido al movimiento forzado de cargas y la generación de hidrógeno en la interfase entre la lámina de acero y una disolución de tratamiento de

campo eléctrico y por un efecto de aceleración de la adhesión debido a un incremento de pH, se puede obtener una película uniforme. Además, en el tratamiento electrolítico catódico, al provocar que coexistan en el líquido de tratamiento iones nitrato e iones amonio, es posible acelerar la precipitación de la película de tratamiento de conversión química que contiene óxidos de circonio o un compuesto de fosfato de circonio que tiene un efecto excelente de mejora de la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, adhesión de material de revestimiento y adhesión de la película en un tratamiento realizado en un corto tiempo de varios a decenas de segundos, lo que industrialmente es extremadamente ventajoso. Por lo tanto, el tratamiento electrolítico catódico se usa según la presente invención para aplicar la película de tratamiento de conversión química, realizado en un líquido de tratamiento en el que coexisten iones nitrato e iones amonio. Además, el tratamiento electrolítico catódico se puede realizar a una densidad de corriente, por ejemplo, de 0,1 a 20 A/dm².

Como tal, la película de tratamiento de conversión química proporciona excelentes características prácticas (principalmente resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, adhesión de película y adhesión de material de revestimiento). Sin embargo, en un caso en el que se aplique a la película de tratamiento de conversión química una cantidad de adhesión de 3,0 mg/m² o más de carbono en cuanto a cantidad de carbono usando una resina fenólica, se teme que puede ocurrir un deterioro de la soldabilidad debido al aumento de la resistencia eléctrica o irregularidad de la adhesión y la película se puede retirar y pelar por un procedimiento de lavado después de un tratamiento electrolítico descrito más adelante, de modo que es preferible que no se aplique la resina fenólica.

El papel principal de la película de conversión química es asegurar la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, adhesión de material de revestimiento y adhesión de película. Se cree que un compuesto de circonio tal como óxido de circonio, zirconia hidratada que incluye hidróxido de circonio y un compuesto de zirconia hidratada y fosfato hidratado proporciona una excelente resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, adhesión de material de revestimiento y adhesión de película. Por lo tanto, cuando la cantidad de compuesto de circonio en la película de tratamiento de conversión química se incrementa, tales características comienzan a mejorar, y a una cantidad de adhesión de 1,0 mg/m² o más de circonio en cuanto a cantidad de circonio metálico, se asegura una resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y se garantiza la adhesión del material de revestimiento a un nivel sin ningún problema en la práctica. Por otra parte, cuando la cantidad de compuesto de circonio excede de 50 mg/m² en cuanto a cantidad de circonio metálico, la película de tratamiento de conversión química se vuelve demasiado gruesa, se deteriora la adhesión de la propia película de conversión química y se incrementa la resistencia eléctrica, dando como resultando un deterioro de la soldabilidad. Por lo tanto, la cantidad de compuesto de circonio es de 1,0 a 50 mg/m² en cuanto a cantidad de circonio metálico. El límite inferior de la cantidad de compuesto de circonio es más preferentemente igual o mayor de 2,0 mg/m² e incluso más preferentemente igual o mayor de 5,0 mg/m², y el límite superior de la cantidad de adhesión de circonio es más preferentemente igual a o menor de 40 mg/m² e incluso más preferentemente igual o menor de 25 mg/m².

Además, se consigue una resistencia a la corrosión más excelente bajo una película de revestimiento, adhesión de película y adhesión de material de revestimiento cuando el compuesto de fosfato aumenta en cantidad en la película de tratamiento de conversión química y el efecto se percibe aparentemente cuando la cantidad de fósforo es igual a o mayor de 0,5 mg/m². Además, cuando se incrementa la cantidad de compuesto de fosfato, se incrementa el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, adhesión de película y adhesión de material de revestimiento. Sin embargo, cuando la cantidad de compuesto de fosfato excede de 25 mg/m² en cuanto a cantidad de fósforo, el compuesto de fosfato se vuelve demasiado espeso, la adhesión de la película de tratamiento de conversión química se deteriora y la resistencia eléctrica se incrementa, dando como resultado el deterioro de la soldabilidad. Por lo tanto, la cantidad de adhesión del compuesto de fosfato es de 0,5 a 25 mg/m² en cuanto a cantidad de fósforo. El límite inferior de la cantidad de compuesto de fosfato es más preferentemente igual o mayor de 2,5 mg/m² e incluso más preferentemente igual o mayor de 5 mg/m², y el límite superior de la cantidad de compuesto de fosfato es más preferentemente igual a o menor de 20 mg/m² e incluso más preferentemente igual o menor de 12,5 mg/m².

Los iones flúor están contenidos en la disolución y de este modo se incorporan en la película junto con el compuesto de circonio. El flúor en la película no tiene un efecto sobre la adhesión típica de un material de revestimiento o una película (adhesión primaria), pero provoca el deterioro de la adhesión durante un tratamiento de esterilización a alta temperatura tal como un tratamiento en retorta (adhesión secundaria), resistencia a la oxidación, o resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento. Se cree que esto es causado por flúor que se eluye de la película a vapor de agua o un líquido de corrosión y descompone un enlace a una película orgánica o corroe la lámina de acero de sustrato. Es preferible que, con respecto a la cantidad de flúor en la superficie más externa de la película, la densidad numérica de átomos de F de la superficie convertida de un área de pico en la vecindad de 682 a 688 eV centrado en 684 eV que es una energía de ligadura correspondiente al 1s del F en el análisis de XPS de la película correspondiente (espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X) sea igual o menor de 2% atómico. La misma regulación se aplica a una nueva superficie en la vecindad de la superficie más externa obtenida por bombardeo iónico en la dirección de la profundidad de la película (una superficie con una profundidad de 2 nm y una profundidad de 4 nm desde la superficie más externa). Cuando la densidad numérica de átomos de F de la superficie supera el 2% atómico, se comienza a producir el deterioro de tales características, de modo que la densidad numérica de átomos de F del plano con una profundidad de 2 nm y una profundidad de 4 nm desde la superficie más externa sea igual o menor de 2% atómico. La densidad numérica de átomos de F de la superficie es más preferentemente igual o menor de 1% atómico, e incluso más preferentemente igual o menor de 0,5% atómico.

El límite inferior de la densidad numérica de átomos de F de la superficie puede ser mayor de 0% atómico porque es preferible que la cantidad de flúor se reduzca tanto como sea posible. Sin embargo, es industrialmente difícil reducir la densidad numérica de átomos de F de la superficie para que sea igual o menor de 0,3% atómico, de modo que su límite inferior se puede establecer en 0,2% atómico o 0,3% atómico.

- 5 Para que la densidad numérica de átomos F de la superficie sea igual o menor de 2% atómico, después de que se forme la película de tratamiento de conversión química, la película se puede someter a un tratamiento de lavado mediante un tratamiento de inmersión en agua tibia o por un tratamiento de pulverización. La cantidad de F se puede reducir incrementando la temperatura de tratamiento o incrementando el tiempo de tratamiento. Por lo tanto, con el fin de hacer que la densidad numérica de átomos de F de la superficie de la película sea igual o menor de 2% atómico, la película se puede someter a un tratamiento de inmersión o un tratamiento de pulverización en agua caliente a 40°C o más durante 0,5 segundos o más. Cuando la temperatura del agua es menor de 40°C o el tiempo de tratamiento es menor de 0,5 segundos, la densidad numérica de átomos de F de la superficie de la película puede no alcanzar el 2% atómico o menos, de modo que puede que no se consigan las características descritas anteriormente.
- 10
- 15 Además, es posible medir la cantidad de circonio metálico y la cantidad de fósforo contenida en la película de tratamiento de conversión química, por ejemplo, por un método de análisis cuantitativo, tal como un análisis de fluorescencia de rayos X.

De aquí en adelante, se describirá en detalle un método de fabricación de lámina de acero para un recipiente descrito anteriormente con referencia a los dibujos adjuntos.

- 20 Los inventores han estudiado intensivamente un método para formar una película que contiene circonio sobre la superficie de una lámina de acero en un tratamiento electrolítico catódico usando una disolución que contiene iones circonio, iones flúor e iones fosfato. Como resultado, se encontró que, cuando se añaden iones nitrato a un líquido de tratamiento electrolítico del que se especifica la concentración de cada componente iónico, se puede formar una película que contiene circonio con una alta cantidad de adhesión de circonio con excelente aspecto externo en poco tiempo. Además, los inventores encontraron que una película de tratamiento de conversión química de la que se retiran particularmente iones flúor se puede obtener realizando un lavado con agua caliente después del tratamiento electrolítico y, por consiguiente, se puede fabricar una lámina de acero para recipiente que tiene una excelente trabajabilidad, soldabilidad, adhesión, resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, resistencia a la oxidación y aspecto externo.
- 25

30 **Método de fabricación de lámina de acero para recipiente**

- En el método de fabricación de lámina de acero para un recipiente, se usa un líquido de tratamiento de conversión química que contiene una cantidad de 100 ppm a 3.000 ppm de iones circonio, una cantidad de 50 ppm a 400 ppm de fluoruro de hidrógeno y una cantidad de 50 ppm a 2.000 ppm de iones fosfato y tiene un pH de 3 a 4 y una temperatura de 20°C a 50°C. Este líquido de tratamiento de conversión química también contiene una cantidad de 35 3.000 ppm o más de iones nitrato. El tratamiento electrolítico catódico se realiza sobre la lámina de acero usando el líquido de tratamiento de conversión química y, a continuación, se realiza un tratamiento de lavado con agua caliente de 40°C o más durante 0,5 segundos o más. Por consiguiente, se fabrica una lámina de acero para un recipiente en el que se forma una película de tratamiento de conversión química que contiene un compuesto de circonio y un compuesto de fosfato sobre por lo menos una superficie de la lámina de acero. De aquí en adelante se describirá en detalle el método de fabricación de la lámina de acero para un recipiente según esta realización.
- 40

Tipos de láminas de acero

- Una lámina de acero que es la lámina original de la lámina de acero para un recipiente no está particularmente restringida, y se puede usar una lámina de acero típica usada como material de recipiente. El método de fabricación, material y similares de la lámina original no están particularmente restringidos y la lámina original se puede fabricar por medio de procedimientos tales como laminación en caliente, decapado, laminación en frío, recocido y endurecimiento por laminación en frío de un procedimiento típico de fabricación de piezas de acero y puede estar provista de una capa de tratamiento de la superficie metálica tal como una capa de tratamiento de conversión química o una capa chapada sobre la superficie de la lámina de acero. El método de aplicación de la capa de tratamiento de la superficie no está particularmente restringido y puede usar, por ejemplo, métodos bien conocidos tales como un método de galvanoplastia, un método de deposición a vacío y un método de pulverización catódica. También se puede añadir un tratamiento térmico para aplicar una capa de difusión.
- 45
- 50

- Además, por lo menos una superficie de la lámina de acero está provista de una capa revestida que contiene níquel como capa de tratamiento de superficie para asegurar principalmente resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y una película de tratamiento de conversión química se puede formar sobre la capa chapada que contiene níquel. El níquel es un material de alta resistencia a la corrosión, de manera que la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento se puede mejorar adicionalmente revistiendo la superficie de la lámina de acero con níquel. Como método para proporcionar la capa chapada que contiene níquel a la superficie de la lámina de acero, por ejemplo, se puede usar cualquiera de un método de chapado en seco tal como un método de
- 55

deposición en vacío o un método de pulverización catódica y un método de galvanoplastia húmeda tal como un método de chapado no electrostático, y el método no está particularmente limitado. Además, se puede proporcionar una capa chapada con aleación de Fe-Ni mediante la aleación de níquel con hierro.

5 El efecto de mejorar la adhesión del material de revestimiento, la adhesión de película, la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y la soldabilidad debida al chapado que contiene níquel se determina por la cantidad de níquel chapado, y cuando la cantidad de níquel en la capa chapada es igual o mayor de 10 mg/m², se manifiesta el efecto de mejora de tales características. Sin embargo, con el fin de asegurar suficientemente tales características, es preferible que la cantidad de níquel en la capa chapada con níquel sea igual o mayor de 300 mg/m². Por otra parte, aunque el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión se incrementa a medida que se incrementa la cantidad de níquel en la capa chapada que contiene níquel, cuando la cantidad de níquel excede de 1.000 mg/m², el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión se satura. Además, dado que el níquel es un metal caro, el chapado con una cantidad de más de 1.000 mg/m² de níquel es económicamente desventajoso. Por lo tanto, la cantidad de níquel en la capa chapada que contiene níquel es igual o menor de 1.000 mg/m².

15 En este caso, la cantidad de Ni metálico en la capa chapada se puede medir por un método de análisis de fluorescencia de rayos X. En este caso, usando una muestra de adhesión de níquel de la que se conoce la cantidad de Ni metálico, se especifica de antemano una curva de calibración con respecto a las cantidades de Ni metálico y se especifica relativamente una cantidad de Ni metálico usando la curva de calibración.

20 Además, la capa chapada no sólo está formada de Ni metálico puro, sino que también está formada por una aleación Fe-Ni, con tal de que la cantidad de níquel esté en un intervalo igual o mayor de 10 mg/m² o igual o mayor de 300 mg/m². Además, se puede realizar un tratamiento de nitruración sobre la lámina de acero con el fin de mejorar la resistencia mecánica y en el caso en que se forma una capa chapada sobre la lámina de acero sometida al tratamiento de nitruración, se reduce un efecto obtenido por el tratamiento de nitruración tal como como un efecto de raramente generar desgaste y deformación aunque el grosor de la lámina de acero no se reduce.

25 Además, se puede realizar un tratamiento térmico para aplicar una capa de difusión después de formar la capa chapada. Además, por ejemplo, en un caso en el que la capa chapada se forma mediante un método de revestimiento por difusión, se realiza un tratamiento de difusión para formar una capa de difusión en un horno de recocido después de realizar el chapado de níquel sobre la superficie de la lámina de acero. El tratamiento de nitruración se puede realizar antes o después del tratamiento de difusión o simultáneamente con el tratamiento de difusión.

30 Es preferible que la capa chapada se forme sobre ambas superficies de la lámina de acero desde el punto de vista de la mejora de la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento. Sin embargo, en un caso en el que se realiza un tratamiento superficial o similar distinto del chapado de níquel sobre una superficie de la lámina de acero para mejorar la resistencia a la corrosión desde el punto de vista de una reducción en el coste de fabricación, la capa chapada se puede formar por lo menos en la otra superficie de la lámina de acero (una superficie inversa a la superficie sometida al tratamiento superficial o similar). Como tal, en el caso en el que la lámina de acero para un recipiente en el que se forma la capa chapada solo sobre una superficie de la lámina de acero se somete a un procedimiento de fabricación de lata, por ejemplo, la lámina de acero para un recipiente se procesa de manera que la superficie en la que se forma la capa chapada se convierte en el lado de la superficie interior del recipiente.

Además, la capa chapada también puede contener estaño.

40 Con respecto al método de aplicación de la película de tratamiento de conversión química

La película de tratamiento de conversión química según esta realización se forma sobre la capa chapada como se describe anteriormente.

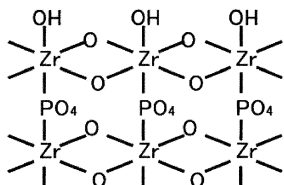
45 La película de tratamiento de conversión química está formada por un líquido de tratamiento de conversión química que contiene un componente de circonio, un compuesto de flúor y un compuesto de fosfato. A medida que el componente de fosfato se aplica a la película de tratamiento de conversión química que contiene el compuesto de fosfato en el líquido de tratamiento de conversión química, la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, adherencia de película y adherencia de material de revestimiento se puede mejorar adicionalmente en comparación con los de una película de tratamiento de conversión química sin un componente de fosfato contenido.

50 El componente de circonio imparte resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y adhesión de película a la película de tratamiento de conversión química. Se cree que la película de tratamiento de conversión química que contiene el componente de circonio se forma como una película de composite de un compuesto de circonio que tiene óxido de circonio y zirconia hidratada tal como hidróxido de circonio.

55 Además, en el caso de la adición de fosfato, se forma una película de composite de fosfato de circonio. En particular, la película de tratamiento de conversión química proporciona una excelente resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y una adhesión de película, y los inventores creyeron que la razón de esto es la siguiente. Es decir, se piensa que, con respecto a la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, la película de tratamiento de conversión química forma una estructura tridimensional reticulada por medio de un complejo de

5 circonio de tipo polimérico tal como se muestra en Chem. 1 como sigue, y la resistencia a la corrosión es proporcionada por las propiedades de barrera de la estructura reticulada. Además, se piensa que, con respecto a la adhesión, cuando un grupo hidroxilo que existe en la película de tratamiento de conversión química o un grupo hidroxilo de un grupo fosfato, y un grupo hidroxilo que existe en la superficie metálica tal como la lámina de acero se deshidratan y condensan, la superficie metálica y la película de tratamiento de conversión química que tiene el componente de circonio forman un enlace covalente vía un átomo de oxígeno, proporcionando por ello adhesión.

[Chem. 1]



10 Específicamente, cuando la cantidad de adhesión de circonio de la película de tratamiento de conversión química es igual o mayor de 1,0 mg/m² en cuanto a la cantidad de Zr metálico, se garantiza la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y una adhesión de película a un nivel sin ningún problema en la práctica. El efecto de mejorar la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y la adhesión a la película se incrementa a medida que se incrementa la cantidad de adhesión de circonio. Sin embargo, cuando la cantidad de adhesión de circonio excede de 50 mg/m² en cuanto a cantidad de Zr metálico, se provoca una degradación del aspecto externo debida a la irregularidad de adhesión y la película de tratamiento de conversión química se vuelve demasiado gruesa. Por lo tanto, se produce un fallo cohesivo durante el procesado, la adhesión de la película de tratamiento de conversión química en sí misma, la adhesión al material de revestimiento y la adhesión a la película se degradan, y la resistencia eléctrica se incrementa, dando como resultado un deterioro de la soldabilidad. Además, en un caso en el que la cantidad de adhesión de circonio de la película de tratamiento de conversión química excede de 50 mg/m² en cuanto a cantidad de Zr metálico, una película que está insuficientemente adherida aunque esté precipitada se puede retirar (pelar) durante el procedimiento de lavado después del tratamiento electrolítico. Por lo tanto, es preferible que la cantidad de adhesión de circonio de la película de tratamiento de conversión química en la lámina de acero para un recipiente según esta realización sea de 1,0 mg/m² a 50 mg/m² en cuanto a cantidad de Zr metálico. Además, preferentemente, la cantidad de adhesión de circonio es de 5,0 mg/m² a 30 mg/m² en cuanto a la cantidad de Zr metálico. Al hacer que la cantidad de adhesión de circonio esté en un intervalo de 10 mg/m² a 30 mg/m², se puede asegurar la resistencia a la corrosión después del tratamiento en retorta y se pueden reducir pequeñas irregularidades de adhesión.

Además, la película de tratamiento de conversión química contiene el compuesto de fosfato además del componente de circonio como se describe anteriormente.

30 La película de tratamiento de conversión química que tiene el componente de circonio y el componente de fosfato se forma para asegurar la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y la adhesión de la película. La película de tratamiento de conversión química se forma como una película hecha de un compuesto de fosfato tal como fosfato de circonio o fosfato de fenilo o una película de composite hecha de dos o más clases de compuestos de fosfato. Tal película de tratamiento de conversión química tiene una excelente resistencia a la corrosión y adhesión de la película. Los inventores pensaron que la razón de esto es que los iones fosfato se complejan con diversos tipos de iones circonio para formar una película tridimensional de estructura reticulada como se describe anteriormente, y los iones metálicos se insolubilizan formando un compuesto de fosfato aunque los iones metálicos tales como hierro o níquel se eluyen (una primera etapa de corrosión), proporcionando por ello un efecto de reducción de la nueva corrosión

40 Específicamente, cuando la cantidad de adhesión de fósforo de la película de tratamiento de conversión química que tiene el componente de circonio y el componente de fosfato se vuelve igual o mayor de 0,5 mg/m², se asegura la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y la adhesión de la película a un nivel sin problema en la práctica. Por otra parte, el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y la adhesión de la película se incrementa a medida que se incrementa la cantidad de adhesión de fósforo. Sin embargo, cuando la cantidad de adhesión de fósforo excede de 25 mg/m², la película de tratamiento de conversión química se vuelve demasiado gruesa y por lo tanto se produce un fallo cohesivo durante el procesado o similares, de modo que la adhesión de la película de tratamiento de conversión química, y la adhesión de la película se degradan y la resistencia eléctrica se incrementa, dando como resultado un deterioro de la soldabilidad. Además, cuando la cantidad de adhesión de fósforo excede de 25 mg/m², puede haber casos en los que la irregularidad de adhesión de la película se manifieste como irregularidad del aspecto externo, y una película que se adhiere insuficientemente aunque está precipitada se retira (pela) durante el procedimiento de lavado después del tratamiento electrolítico. Por lo tanto, es preferible que la cantidad de adhesión de fósforo de la película de tratamiento de conversión química en la lámina de acero para un recipiente según esta realización sea de 0,5 mg/m² a 25 mg/m². Incluso más preferentemente, la cantidad de adhesión de fósforo es de 2 mg/m² a 13 mg/m². Al hacer que la cantidad de adhesión de la película de fosfato esté en un intervalo de 2 mg/m² a 13 mg/m², se puede asegurar resistencia a la

corrosión bajo una película de revestimiento y resistencia a la corrosión después del tratamiento en retorta y se pueden reducir pequeñas irregularidades de adhesión.

Método de medida del contenido de cada componente en la película de tratamiento de conversión química

5 Es posible medir las cantidades de circonio metálico, fósforo y flúor contenidos en la película de tratamiento de conversión química según esta realización, por ejemplo, mediante un método de análisis cuantitativo tal como análisis de fluorescencia de rayos X. Además, es posible obtener la cantidad de carbono en la película de tratamiento de conversión química deduciendo la cantidad de carbono contenida en la lámina de acero como fondo de un valor medido, por ejemplo, por un método de medida de la cantidad total de carbono mediante cromatografía de gases.

10 Como se describe anteriormente, en la lámina de acero para un recipiente según esta realización, la película de tratamiento de conversión química que contiene por lo menos el componente de circonio se forma sobre por lo menos una superficie de la lámina de acero, de modo que se puede impartir excelente trabajabilidad, adhesión de material, resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, resistencia a la oxidación y aspecto externo.

Método de fabricación de lámina de acero para recipiente según esta realización]

15 La configuración de la lámina de acero para un recipiente según esta realización se ha descrito anteriormente. A continuación, se describirá en detalle un método de fabricación para obtener la lámina de acero para un recipiente.

Empleo de la electrólisis catódica a baja temperatura

20 En el método de fabricación de la lámina de acero para un recipiente según esta realización, se realiza un tratamiento electrolítico catódico a baja temperatura a de 10°C a 50°C para formar una película densa sobre la lámina de acero y asegurar la resistencia a la corrosión bajo película de revestimiento, formando por ello una película de tratamiento de conversión química como se describe anteriormente sobre por lo menos una superficie de la lámina de acero. Los ejemplos del método de formación del tratamiento de conversión química incluyen un método de inmersión de la lámina de acero en una disolución de tratamiento de conversión química en la que están disueltos iones circonio, iones fosfato y similares, un método para realizar un tratamiento electrolítico catódico usando tal disolución de tratamiento de conversión química, y similares.

25 En este caso, en el método de tratamiento que usa la inmersión, se erosiona químicamente la lámina de acero que es el sustrato de la película de tratamiento de conversión química o la capa chapada formada sobre la superficie de la lámina de acero, formando por ello diversos tipos de películas. Por lo tanto, la cantidad de adhesión de la película de tratamiento de conversión química se vuelve no uniforme y se prolonga el tiempo de tratamiento necesario para formar la película de tratamiento de conversión química, lo que es industrialmente desventajoso.

30 Por otra parte, en el método que usa el tratamiento electrolítico catódico, por un efecto de limpieza superficial debido al movimiento forzado de cargas y la generación de hidrógeno en la interfase de la lámina de acero y por un efecto de aceleración de la adhesión debido a un aumento en la concentración de iones hidrógeno (pH), se puede formar una película uniforme mediante un tratamiento de corta duración realizado durante unos segundos (que incluye casos que duran alrededor de 0,01 segundos en la práctica), lo que industrialmente es extremadamente ventajoso. Por lo tanto, en el método de fabricación de la lámina de acero para un recipiente según la presente invención, la película de tratamiento de conversión química se puede formar mediante el tratamiento electrolítico catódico.

Componentes generales del líquido de tratamiento de conversión química usado en el tratamiento electrolítico catódico

40 En este caso, para formar la película de tratamiento de conversión química mediante el tratamiento electrolítico catódico, es necesario determinar los componentes en el líquido de tratamiento de conversión química usado en el tratamiento electrolítico dependiendo de los componentes contenidos en la película de tratamiento de conversión química descrita anteriormente.

45 Como compuestos de circonio, hay H_2ZrF_6 , una sal de H_2ZrF_6 , $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, ZrF_4 , ZrO_2 y similares. Según la reivindicación 1 se usa una sal de amonio de H_2ZrF_6 debido a su alta solubilidad en agua, dado que, por ejemplo, se usa agua diluida como disolvente del líquido de tratamiento de conversión química y de nitrato de amonio añadido como iones fluoruro e iones nitrato. Durante el suministro de iones en un tratamiento continuo, se usan preferentemente $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ y $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$.

50 Con respecto a las concentraciones del compuesto de circonio, la concentración de un elemento metálico de circonio es de 100 ppm a 3.000 ppm, o de 500 ppm a 1.500 ppm. En el caso en el que la concentración en el compuesto de circonio es menor de 100 ppm, se produce la degradación de una concentración de componente de película, un tiempo de tratamiento electrolítico para obtener una cantidad de adhesión adecuada para obtener rendimiento tal como resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, adhesión de material de revestimiento, y se prolonga la adhesión de la película, y se vuelve difícil asegurar una conductividad eléctrica (EC), dando como resultado condiciones de electrólisis restringidas. Por lo tanto, aunque dependiendo del rendimiento de la fuente de

55

alimentación puede haber casos en los que sea difícil realizar una fabricación estable. Además, en un caso en el que la concentración es superior a 3.000 ppm, es difícil adherir uniformemente la película a la lámina de acero o a la lámina de acero chapado durante el tratamiento electrolítico, y como resultado, es más probable que se produzca una irregularidad de adhesión y el aspecto externo de la superficie se degrada, lo que no es preferible.

5 Con respecto a la adición de fluoruro de hidrógeno

El fluoruro de hidrógeno se añade al líquido de tratamiento de conversión química. Aunque se usa una sal amónica de H_2ZrF_6 como compuesto de circonio en la realización descrita anteriormente, los iones complejos debidos a los iones fluoruro son necesariamente estables. Aunque los iones complejos son estables a pH 4 o menos, los iones complejos se vuelven inestables a un pH mayor de 4. De esta manera, los iones complejos provocan hidrólisis debido al cambio de pH, cambio de temperatura, iones metálicos coexistentes, inclusión, y similares, de modo que el circonio se convierte irreversiblemente en óxidos, hidróxidos y sales metálicas que son insolubles en agua y precipitan en el líquido de tratamiento de conversión química. Mediante la adición de fluoruro de hidrógeno, los iones fluoruro están presentes en el líquido de tratamiento de conversión química, de modo que se hace posible estabilizar el compuesto de circonio. Como fuente de suministro de iones de compuesto de flúor libres añadidos, se usa fluoruro de hidrógeno que no contiene iones metálicos diferentes.

La concentración de fluoruro de hidrógeno puede ser de 50 ppm a 400 ppm y preferentemente de 75 ppm a 250 ppm. Además, la concentración de fluoruro de hidrógeno representa la cantidad de fluoruro de hidrógeno añadido. A una concentración de menos de 50 ppm, asegurar la estabilidad se hace difícil debido al tratamiento a largo plazo, cambio en el pH, cambio de temperatura, iones metálicos coexistentes y similares. Además, en un caso en el que la concentración excede de 400 ppm, la respuesta durante el tratamiento electrolítico se hace significativamente lenta, y de este modo se necesita un tiempo electrolítico prolongado, lo que no es práctico. En el caso en el que se hace que los iones fosfato coexistan con iones circonio, es preferible que la concentración de fluoruro de hidrógeno sea una concentración de alrededor de 100 ppm.

Con respecto a los iones fosfato

25 Una cantidad de 50 ppm a 2.000 ppm de iones fosfato está contenida en el líquido de tratamiento de conversión química. Los iones fosfato se añaden como principal componente constituyente de la película de tratamiento de conversión química, tienen una acción de amortiguación del pH para el líquido de tratamiento de conversión química y contribuyen a la estabilización del tratamiento electrolítico. Como fuente de suministro de iones fosfato añadido, es preferible el fosfato que no contiene iones metálicos diferentes (otro nombre: ortofosfato).

30 En el caso en el que la concentración de iones fosfato es menor de 50 ppm, se produce una degradación de la concentración de un componente de película, el tiempo de tratamiento electrolítico necesario para obtener una cantidad de adhesión apropiada para obtener el efecto de añadir iones fosfato, es decir, el rendimiento tal como la resistencia a la corrosión, la adhesión de material de revestimiento y la adhesión de la película se prolonga, y se vuelve difícil asegurar una conductividad eléctrica (EC), dando lugar a condiciones de electrólisis restringidas. Por lo tanto, aunque dependiendo del rendimiento de la fuente de alimentación, puede haber casos en los que es difícil realizar una fabricación estable. Además, en el caso en el que la concentración de iones fosfato es mayor de 2.000 ppm, es más probable que se genere materia insoluble que se considera que está hecha de circonio y fosfato en el líquido de tratamiento de conversión química en una cantidad de 100 ppm a 3.000 ppm de iones de circonio. Además, es difícil adherir uniformemente la película a la lámina de acero o la lámina de acero chapado durante el tratamiento electrolítico, y como resultado, es más probable que se produzca una irregularidad de adhesión y se degrade el aspecto externo de la superficie, lo que no es preferible.

Con respecto a los iones nitrato

Además de los iones circonio, los iones de compuesto de flúor libres (iones flúor) e iones fosfato, se pueden añadir iones nitrato al líquido de tratamiento de conversión química.

45 Como se muestra en la FIG. 1, se ve que el comportamiento de adhesión de iones circonio en el tratamiento electrolítico se forma en dos etapas que incluyen una etapa en la que el circonio es menos probable que se precipite en el tratamiento electrolítico (primera etapa) y una etapa en la que el circonio se precipita en el tratamiento electrolítico. Con el fin de conseguir un tratamiento a alta velocidad, es necesario reducir el tiempo para la etapa en la que el circonio es menos probable que se precipite (primera etapa). Como resultado del examen, se encontró que el tiempo descrito anteriormente para la etapa en la que es menos probable que el circonio se precipite (primera etapa) se reduce a medida que se incrementa la cantidad de iones nitrato añadidos al líquido de tratamiento electrolítico. Los inventores estiman el efecto de la adición de iones nitrato como sigue. Mediante la adición de iones nitrato al líquido de tratamiento electrolítico para reducir el tiempo, la conductividad eléctrica se puede incrementar sin un cambio en el pH, ajustando por ello la conductividad eléctrica en un intervalo apropiado para el aparato. A medida que se incrementa la conductividad eléctrica, se estabiliza la corriente suministrada a los electrodos y la lámina de acero, de modo que es posible realizar un tratamiento electrolítico uniforme sobre la lámina de acero y la superficie de la lámina de acero chapado (superficie total). Además, se obtiene un efecto de incremento de la humectabilidad de la lámina de acero y la superficie de la lámina de acero chapado, obteniendo por ello el mismo

efecto. Además, como se muestra en la FIG. 2, se cree que realizando el tratamiento electrolítico sobre la lámina de acero y la lámina de acero chapado añadiendo iones nitrato al líquido de tratamiento, en la lámina de acero y la superficie de la lámina de acero chapado sometida al tratamiento electrolítico en los cátodos, puede ocurrir no sólo una reacción de generación de hidrógeno ($2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) sino también una reacción de reducción ($\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$, $\text{NO}_2^- + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 5\text{OH}^-$, y similares) en el que los iones nitrato mismos se oxidan. Originalmente, debido a la generación de hidrógeno, el pH de la lámina de acero y la superficie de la lámina de acero chapado se incrementan y de este modo se forma una película que contiene principalmente el compuesto de circonio. Al mismo tiempo, por otra parte, la agitación debida a la generación de hidrógeno impide la precipitación del compuesto de circonio y la formación de la película. Cuando se añaden iones nitrato, se reduce la generación de hidrógeno como se describe anteriormente y, al mismo tiempo, se incrementa el pH, estabilizando por ello la precipitación del compuesto de circonio y la formación de la película. Como resultado, la irregularidad de adhesión de la película de tratamiento de conversión química se reduce significativamente y la formación de la película correspondiente se acelera significativamente.

Como fuente de suministro de los iones nitrato añadidos, se puede usar sal de nitrato y nitrato, y como un compuesto que puede suministrar de manera estable iones nitrato sin un cambio significativo en el pH, es particularmente preferible el nitrato de amonio. Además, durante el suministro de iones en un tratamiento continuo, como iones nitrato, se emplean preferentemente $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, H_2ZrF_6 , una sal de amonio de H_2ZrF_6 .

Al hacer que la concentración de iones nitrato sea igual o mayor de 3.000 ppm como se muestra en la FIG. 3, se puede asegurar la cantidad de adhesión de circonio en un corto tiempo y, además, se puede reducir la irregularidad de adhesión de la película de circonio. Desde este punto de vista, el límite superior de la concentración de iones nitrato no está particularmente limitado, y es preferible que el límite superior del mismo se establezca en un intervalo de igual o más de 3.000 ppm según el equilibrio entre una requerida cantidad de adhesión de circonio y un tiempo de tratamiento restringido por el aparato, coste de fabricación, y similares. Además, durante el establecimiento de la concentración de iones nitrato, es preferible considerar las instalaciones de tratamiento para reducir la carga medioambiental debida a los residuos líquidos (restricción de la retirada de líquidos durante el tratamiento de los residuos líquidos y restricción de la cantidad total de nitrógeno durante la retirada de nitrógeno de nitrato y nitrógeno amoniacal), y coste.

Tanato

Además, se puede añadir tanato a la disolución de tratamiento de conversión química usada como líquido de tratamiento de conversión química del tratamiento electrolítico catódico. Al añadir tanato al líquido de tratamiento de conversión química como tal, el tanato se une a átomos de Fe de la superficie de la lámina de acero, de modo que se forma una película de tanato de hierro sobre la superficie de la lámina de acero, mejorando por ello la resistencia a la oxidación y la adhesión. Por lo tanto, en un caso en el que la lámina de acero para un recipiente se usa con el propósito de resistencia a la oxidación y adhesión, según sea necesario, la formación de la película de tratamiento de conversión química se puede realizar en una disolución de tratamiento de conversión química a la que se añade una cantidad de 700 ppm o más, preferentemente, 900 ppm o más, y más preferentemente 1.100 ppm o más de tanato.

Disolvente usado en la disolución de tratamiento de conversión química

Además, como disolvente de la disolución de tratamiento de conversión química usada para la formación de la película de tratamiento de conversión química según la presente invención, se pueden usar, por ejemplo, agua desionizada, agua diluida y similares. La conductividad eléctrica es preferentemente igual o menor de $10 \mu\text{S}/\text{cm}$, más preferentemente igual o menor de $5 \mu\text{S}/\text{cm}$, e incluso más preferentemente igual o menor de $3 \mu\text{S}/\text{cm}$. Sin embargo, el disolvente de la disolución de tratamiento de conversión química no está limitado a esto y se puede seleccionar apropiadamente dependiendo de materiales disueltos, métodos de formación, condiciones de formación de películas de tratamiento de conversión química, y similares. En este caso, es preferible usar el agua desionizada o agua diluida antes mencionada en cuando a productividad industrial estable basada en la estabilidad de la cantidad de adhesión de cada componente, coste y medio ambiente.

pH de la disolución de tratamiento de conversión química

El pH de la disolución de tratamiento de conversión química usada para formar la película de tratamiento de conversión química está en un intervalo de 3 a 4 desde el punto de vista de asegurar la estabilidad del líquido de tratamiento de conversión química. Los iones complejos de Zr-F tales como H_2ZrF_6 y una sal de amonio de H_2ZrF_6 usada como fuente de suministro de circonio son estables en el ion de soluto de tratamiento de conversión química de un pH de 4,5 o menos. Sin embargo, los iones complejos de Zr-F se convierten en Zr^{4+} debido a una reacción de hidrólisis a un pH de 4,5 o superior para estar presentes en la disolución de conversión química. Tales iones circonio reaccionan más rápidamente con el líquido de tratamiento de conversión química y se convierten en ZrO_2 , y en un caso en el que los iones fosfato están presentes, forman un compuesto tal como $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_2$ y similares. Tales productos son insolubles en agua o similares y tienen la propiedad de no disolverse incluso cuando se reduce el pH. Como resultado, el líquido de tratamiento de conversión química se vuelve turbio y se pierde el equilibrio iónico del componente. Por otra parte, en un caso de un pH bajo, los iones complejos de Zr-F son estables, y de

este modo se puede garantizar la estabilidad del líquido de tratamiento de conversión química. Sin embargo, la reacción de hidrólisis se ralentiza debido al incremento de pH en la lámina de acero o en la superficie de la lámina de acero chapado, es decir, en la interfase del electrodo catódico, y la respuesta durante el tratamiento electrolítico se vuelve significativamente lenta y de este modo es necesario un tiempo de electrólisis prolongado, lo que no es práctico. De los aspectos anteriores, el pH de la disolución de tratamiento de conversión química necesita estar en un intervalo de 3 a 4 y es preferentemente de 3,3 a 3,8. Además, para ajustar que el pH esté en el intervalo correspondiente, se usa nitrato apropiadamente en un caso de reducción del pH, y se usa agua de amoníaco en un caso de incremento del pH.

Temperatura de la disolución de tratamiento de conversión química

La temperatura del tratamiento electrolítico de la disolución de tratamiento de conversión química usada para formar la película de tratamiento de conversión química está en un intervalo de 10°C a 50°C. Esto es para asegurar la estabilidad del líquido de tratamiento de conversión química y para asegurar el rendimiento de la película de tratamiento de conversión química obtenida. Puede haber casos en los que los iones complejos de Zr-F se vuelvan inestables a una temperatura superior a 50°C y los iones complejos de Zr-F en el líquido de tratamiento de conversión química se conviertan en ZrO_2 y se conviertan de este modo en materia insoluble, de modo que se pierda el equilibrio iónico. Mediante la realización del tratamiento electrolítico catódico a una temperatura baja igual o menor de 50°C, se hace posible formar una estructura de película densa y uniforme formada de partículas muy finas. Además, cuando la temperatura del líquido de tratamiento de conversión química excede de 50°C, puede haber casos en los que la estructura de la película formada se vuelva no uniforme, dando como resultado la generación de defectos de película, fisuras de película y microfisuras. En este caso, la formación de la película densa es difícil y los defectos y grietas se convierten en puntos de partida de corrosión y similares. Por otra parte, cuando la temperatura del líquido de tratamiento de conversión química es menor de 10°C, la eficacia de formación de película es pobre y se necesita enfriamiento cuando la temperatura del aire exterior es elevada, por ejemplo, en verano, lo que no es económico.

Con respecto a las condiciones de tratamiento del tratamiento electrolítico catódico

Según la reivindicación 1, el tratamiento electrolítico catódico se realiza a una densidad de corriente de electrólisis de 0,05 A/dm² a 50 A/dm². En un caso en el que la densidad de corriente de electrólisis es menor de 0,05 A/dm², se produce una reducción de la cantidad de adhesión de la película, es difícil la formación estable de la película y se necesita un tiempo de tratamiento electrolítico más prolongado, dando como resultado reducciones de resistencia a la corrosión, adhesión de revestimiento, y similares. Por otra parte, en un caso en el que la densidad de corriente de electrólisis es mayor de 50 A/dm², la cantidad de adhesión de la película llega a ser más alta que la cantidad requerida y se satura. Por lo tanto, dependiendo de los casos, una película que no está suficientemente adherida se retira (pelada) en el procedimiento de lavado con agua caliente después del tratamiento de conversión química electrolítica, lo que no es económico. Además, se produce un incremento de la temperatura del líquido de tratamiento de conversión química durante el tratamiento electrolítico, de modo que puede haber casos en los que sea necesario el enfriamiento del líquido de tratamiento de conversión química para mantener las condiciones de temperatura del tratamiento electrolítico catódico de baja temperatura descrito anteriormente.

Además, según la realización 1, el tratamiento electrolítico catódico se realiza durante un tiempo de aplicación de corriente de 0,01 segundos a 5 segundos. En el caso en que el tiempo de aplicación de corriente es inferior a 0,01 segundos, se produce una reducción en la cantidad de adhesión de la película, y una formación estable de la película es difícil, dando como resultado reducciones en la resistencia a la corrosión, adhesión del revestimiento y similares. Por otra parte, en el caso en que el tiempo de aplicación de corriente exceda de 5 segundos, la cantidad de adhesión de la película se hace mayor que una cantidad requerida y la cantidad de adhesión se satura. Por lo tanto, dependiendo de los casos, una película que no está suficientemente adherida se retira (pela) en el procedimiento de lavado tal como lavado con agua después del tratamiento de conversión química electrolítica, lo que no es económico. Además, se produce un incremento de la temperatura del líquido de tratamiento de conversión química, de modo que puede haber un caso en el que se necesite un tratamiento adicional tal como el enfriamiento del líquido de tratamiento de conversión química con el fin de mantener las condiciones de temperatura del tratamiento electrolítico catódico de baja temperatura descrito anteriormente.

Además, el tratamiento electrolítico catódico se puede realizar mientras el líquido de tratamiento electrolítico se encuentra detenido o en un estado de flujo con respecto a la lámina de acero y la lámina de acero chapado. Sin embargo, es preferible que el tratamiento electrolítico catódico se realice en condiciones de flujo en un caso en el que los iones de los componentes de adhesión en el líquido de tratamiento electrolítico sean un control de difusión y de este modo no se puede asegurar una cantidad de adhesión requerida en un corto tiempo.

Además, es preferible que, con respecto al tratamiento electrolítico catódico, el tratamiento electrolítico se realice intermitentemente, es decir, se realice repitiendo la aplicación y suspensión de corriente. En consecuencia, se hace posible formar gradualmente una película densa, dando como resultado una reducción de la irregularidad de adhesión. Específicamente, en un caso en el que el tiempo total de aplicación de corriente se establece, por ejemplo, en 1 segundo, en comparación con un caso en el que el tratamiento de aplicación de corriente se realiza una vez durante 1,0 segundos, se pueden formar películas uniformes cuando el tratamiento de aplicación de

corriente se realiza dos veces durante 0,5 segundos para cada tratamiento y se realiza cuatro veces durante 0,25 segundos para cada tratamiento. Además, se hace posible asegurar una alta cantidad de adhesión de circonio en proporción al número de aplicaciones de corriente. En un caso de tratamiento de tipo discontinuo, es posible la repetición ON y OFF de la aplicación corriente a los electrodos. Además, en un caso en el que una larga lámina de acero se somete a un tratamiento continuo, se preparan una pluralidad de depósitos provistos de electrodos, y se hace posible formar las películas densas haciendo pasar la placa a través de la pluralidad de depósitos en la dirección longitudinal (tratamiento de electrodo multi-paso).

Con respecto al lavado después del tratamiento electrolítico catódico

Después del tratamiento electrolítico catódico, se realiza un tratamiento de lavado con agua caliente a 40°C o más durante 0,5 segundos o más. Específicamente, se puede emplear un tratamiento de lavado de la superficie de tratamiento electrolítico por inmersión o pulverización.

Todos los componentes del líquido de tratamiento de conversión química son iones solubles en agua. Por lo tanto, se adhieren varios tipos de iones componentes a la superficie de tratamiento después del tratamiento electrolítico o componentes de película que están insuficientemente adheridos aunque precipitados en el procedimiento de lavado después del tratamiento electrolítico se adhieren y además se pueden incorporar en la película junto con el compuesto de circonio. Estos componentes se pueden lavar por un tratamiento típico de lavado con agua. Sin embargo, en un caso de una película con una alta cantidad de adhesión de circonio o en un caso en el que el tratamiento de lavado se realiza durante un tiempo corto, el tratamiento de lavado es insuficiente. Particularmente, los iones fluoruro que no son originalmente componentes de la película se incorporan en la película junto con el compuesto de circonio. Los iones fluoruro en la película degradan la adhesión típica del material de revestimiento o la película impartida sobre la película correspondiente (adhesión primaria) debido a la repelencia al agua de los iones. Particularmente, en el caso del material de revestimiento, se cree que la humectabilidad del material de revestimiento que es un componente de la fase líquida se degrada debido a la repelencia al agua del flúor. Por lo tanto, el material de revestimiento es repelido, lo que tiene un efecto adverso sobre la adhesión primaria.

Además, los iones fluoruro se convierten en la causa del deterioro de la adhesión de películas orgánicas tales como el material de revestimiento y la película impartida sobre la película correspondiente en presencia de humedad tal como vapor de agua durante el tratamiento de esterilización a alta temperatura tal como el tratamiento en retorta (adhesión secundaria), resistencia a la oxidación o resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento. Se cree que esto es porque los iones fluoruro que quedan en la película se eluyen de la película al vapor de agua o al líquido de corrosión y rompen un enlace (un enlace covalente, un enlace iónico y similares) a la película orgánica impartida sobre la película correspondiente o corroen la lámina de acero del substrato debido a las propiedades corrosivas del metal de los iones flúor. Como resultado, se produce el levantamiento o pelado del material de revestimiento impartido o de la película. Además, existe la posibilidad de que esto tenga un efecto sobre la calidad del contenido envasado después de fabricar la lata.

La FIG. 4 muestra un ejemplo del resultado de un análisis usando XPS de un efecto de retirada de iones flúor dependiendo de las condiciones de lavado. Por ejemplo, cuando las condiciones de lavado por inmersión son de 25°C y 0,3 segundos, se observa un pico (una energía de ligadura de 682 eV a 687 eV) correspondiente a 1s del F a 8 nm en la dirección de profundidad desde la superficie más externa de la película, y como se muestra en el ejemplo, la adhesión de material de revestimiento y la adhesión de la película son malas. Por otra parte, cuando las condiciones de lavado por inmersión son de 40°C y 0,5 segundos, no se observa el pico correspondiente y la adhesión de material de revestimiento y la adhesión de la película son buenas. Por consiguiente, se puede ver que:

(a) Los iones flúor permanecen en la película debido al tratamiento correspondiente.

(b) Los iones flúor están presentes no sólo en la capa superficial de la película, sino también en la dirección de profundidad (dentro de la película).

(c) Los componentes de flúor que permanecen en la película se pueden retirar por lavado.

(d) El grado de retirada depende de la temperatura del agua de lavado y del tiempo.

(e) Cuando se retiran los componentes de flúor, se mejoran las características tales como la adhesión del material de revestimiento y la adhesión de la película.

Además, en la producción real, se requiere una retirada estable de iones fluoruro en un corto tiempo para un tratamiento de alta velocidad, de modo que se ha estudiado intensivamente un método de retirada de flúor. Se puede considerar la realización de un tratamiento químico y/o electroquímico de retirada de flúor. Sin embargo, el método químico necesita post-lavado y el método electroquímico necesita inversión en instalaciones dependiendo del caso, lo que no es preferible. Los inventores encontraron que:

(a) El análisis de los iones obtenidos cuando se realiza un tratamiento típico en unas condiciones generales de lavado con agua (de 15°C a 25°C dependiendo de la temperatura ambiente y de aproximadamente 0,5 a 1 segundo) y contenidos en agua de lavado después de que se realiza el tratamiento, unos pocos iones fluoruro están presentes

y también permanecen en la película de tratamiento.

(b) Además, incrementando la temperatura de tratamiento o prolongando el tiempo de tratamiento, se incrementa la cantidad de iones fluoruro eluidos al agua de lavado y se reduce la cantidad de iones fluoruro que quedan en la película.

- 5 (c) Además, a medida que se reduce la cantidad de iones fluoruro, se mejoran las características tales como adhesión de material de revestimiento y adhesión de película.

10 En base a los nuevos hallazgos, en consideración a la productividad, se examinaron en detalle las correlaciones entre el tiempo de tratamiento de lavado, la temperatura del agua de lavado, la cantidad de iones fluoruro que quedaban en la película y las características tales como adhesión de material de revestimiento y adhesión de película. Como resultado, se encontró que es preferible que la cantidad de iones fluoruro que permanecen en la película sea igual o menor de 5 mg/m^2 , y para conseguir esto, es efectivo un tratamiento realizado en agua caliente a 40°C o más durante 0,5 segundos o más. Como antecedentes de los hallazgos, se puede considerar que los iones fluoruro tienen un radio iónico pequeño y tienen una interacción baja con compuestos tales como ZrO_2 , $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ y $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_2$, que son componentes de la película después de la formación del sustrato metálico y/o la película.

- 15 Esto es, cuando la cantidad de iones fluoruro que permanecen en la película excede de 5 mg/m^2 , empieza a manifestarse el deterioro de tales características. Por lo tanto, es preferible que la cantidad de iones fluoruro sea igual o menor de 5 mg/m^2 .

20 Además, para hacer que la cantidad de iones fluoruro sea igual o menor de 5 mg/m^2 , después de que se forma la película del compuesto de circonio, se puede realizar un tratamiento de lavado mediante un tratamiento de inmersión o un tratamiento de pulverización con agua caliente. Mediante el incremento de la temperatura de tratamiento o la prolongación del tiempo de tratamiento, se puede reducir la cantidad de iones fluoruro. Por lo tanto, con el fin de hacer que la cantidad de iones fluoruro en la película sea igual o menor de 5 mg/m^2 , se puede realizar un tratamiento de inmersión o un tratamiento de pulverización con agua caliente a 40°C o más durante 0,5 segundos o más. Cuando la temperatura del agua es menor de 40°C o el tiempo de tratamiento es menor de 0,5 segundos, la cantidad de iones fluoruro en la película puede que no sea igual o menor de 5 mg/m^2 y las características descritas anteriormente no están presentes.

Antes del tratamiento de lavado antes descrito, el lavado preliminar con agua a una temperatura igual o mayor de 20°C e igual o menor de 60°C se puede realizar durante 0,1 segundos o más. En este caso, se puede evitar la gelificación de la película, de modo que la cantidad de iones fluoruro se puede reducir apropiadamente.

- 30 Además, como los iones fluoruro, puede haber casos en los que se incorporan iones nitrato e iones amonio que están presentes en el líquido de tratamiento de conversión química y se convierten en la causa del deterioro de la adhesión de películas orgánicas tales como el material de revestimiento y el película impartida sobre la película correspondiente en presencia de humedad tal como vapor de agua durante el tratamiento de esterilización a alta temperatura tal como el tratamiento en retorta (adhesión secundaria), resistencia a la corrosión o resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento. Además, lo mismo se aplica a los iones fosfato y a la resina fenólica soluble en agua, que son los componentes de la película, y a componentes que no se pueden adherir como película durante la formación de la película. Como tales iones y similares son retirados por el lavado después del tratamiento electrolítico catódico, se puede garantizar la adhesión de películas orgánicas tales como el material de revestimiento y la película impartida sobre la película correspondiente (adhesión secundaria), la resistencia a la oxidación, o la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento.

Además, como disolución de lavado usada durante la formación de la película, como el disolvente usado en la disolución de tratamiento de conversión química de la presente invención, se puede usar apropiadamente agua desionizada, agua diluida o similares. La conductividad eléctrica es preferentemente igual o menor de $10 \mu\text{S/cm}$, más preferentemente igual o menor de $5 \mu\text{S/cm}$, e incluso más preferentemente igual o menor de $3 \mu\text{S/cm}$.

- 45 Como se describe anteriormente, realizando el tratamiento electrolítico catódico en el líquido de tratamiento de conversión química que contiene iones nitrato y realizando el tratamiento de lavado con agua caliente después del tratamiento, se puede formar una cantidad de adhesión apropiada de la película de tratamiento de conversión química sobre la superficie de la lámina de acero sin irregularidad de adhesión en un tiempo corto por lo que es posible la producción industrial. Por lo tanto, por ejemplo, cuando en el líquido de tratamiento de conversión química se encuentran contenidos iones circonio, fluoruro de hidrógeno e iones nitrato en los intervalos de concentración descritos anteriormente, se puede formar una película de tratamiento de conversión química que tiene una cantidad de 5 mg/m^2 a 50 mg/m^2 de componente de circonio en cuanto a cantidad de circonio metálico.

- 55 Además, como se describe anteriormente, es más preferible realizar el mismo tratamiento electrolítico catódico sobre la lámina de acero chapado en la que la capa chapada está formada sobre por lo menos una superficie. En este caso, la película de tratamiento de conversión química está formada sobre la capa chapada.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle usando Ejemplos y Ejemplos Comparativos, aunque la presente invención no está limitada solo a los Ejemplos.

<Capa chapada en lámina de acero>

- 5 Se aplican capas chapadas sobre láminas de acero 1 a 34 que tienen grosores de lámina de 0,17 a 0,23 mm mediante los métodos de tratamiento de chapado A1 a A3 mostrados en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Método de tratamiento de chapado	
A1	Una lámina original sometida a recocido y endurecimiento por laminación en frío después de laminación en frío se sometió a desengrasado y decapado y a continuación se sometió a chapado con níquel usando un baño de Watts
A2	Después de la laminación en frío, se realizó el chapado con níquel usando un baño de Watts, y se formó una capa de difusión de níquel durante el recocido
A3	Una lámina original sometida a recocido y endurecimiento por laminación en frío después de la laminación en frío se sometió a desengrasado y decapado, a continuación se sometió a chapado con aleación de Fe-Ni usando un baño de sulfato e hidrócloruro, y subsecuentemente se sometió a un chapado con Sn usando un baño Ferrostan

- 10 La cantidad de Ni metálico de las láminas de acero chapado usando A1 y A2, y la cantidad de Ni metálico y la cantidad de Sn metálico de las láminas de acero chapado usando A3 se midieron por un método de fluorescencia de rayos X.

<Formación de película>

Después de aplicar las capas chapadas por los tratamientos anteriores, se formaron películas de tratamiento de conversión química por los métodos de tratamiento B1 a B7 mostrados en la Tabla 2.

- 15 [Tabla 2]

Método para formar una película de tratamiento de conversión química	
B1	Se sumergió una lámina de acero chapado en un líquido de tratamiento en el que se disolvieron fluoruro de circonio y nitrato de amonio y se realizó una electrólisis catódica
B2	Una lámina de acero chapado se sumergió en un líquido de tratamiento en el que se disolvieron fluoruro de circonio, fosfato y nitrato de amonio y se realizó una electrólisis catódica
B3	Una lámina de acero chapado se sumergió en un líquido de tratamiento en el que se disolvieron fluoruro de circonio y nitrato de amonio
B4	Una lámina de acero chapado se sumergió en un líquido de tratamiento en el que se disolvieron fluoruro y fosfato de circonio
B5	Una lámina de acero chapado se sumergió en un líquido de tratamiento obtenido disolviendo hexafluorocirconato(IV) de amonio, fluoruro de hidrógeno y nitrato de amonio en agua destilada de 10 mS/cm o menos, y se realizó una electrólisis catódica
B6	Una lámina de acero chapado se sumergió en un líquido de tratamiento obtenido disolviendo hexafluorocirconato(IV) de amonio, fluoruro de hidrógeno, nitrato de amonio y fosfato en agua destilada de 10 mS/cm o menos y se realizó una electrólisis catódica
B7	Una lámina de acero chapado se sumergió en un líquido de tratamiento obtenido disolviendo hexafluorocirconato(IV) de amonio, fluoruro de hidrógeno, nitrato, fosfato y tanato de amonio en agua destilada de 10 mS/cm o menos y se realizó una electrólisis catódica
B8	Una lámina de acero chapado se sumergió en un líquido de tratamiento obtenido disolviendo hexafluorocirconato(IV) de amonio, fluoruro de hidrógeno, nitrato y fosfato de amonio y nitrato de níquel en agua destilada de 10 mS/cm o menos y se realizó una electrólisis catódica

<Tratamiento de lavado>

5 Después de formar las películas de tratamiento de conversión química por los tratamientos anteriores, se realizaron tratamientos de lavado poniendo el agua destilada a temperaturas predeterminadas y realizando la inmersión durante tiempos predeterminados, controlando por ello las densidades numéricas de átomos de F de la superficie.

En la Tabla 3, se muestran las composiciones de C1 a C19 de los líquidos de tratamiento de conversión química usados para la formación de las películas de tratamiento de conversión química. Aunque el pH se ajustó añadiendo agua amoniacal o nitrato, las concentraciones de NO_3^- en la Tabla 3 no contenían las concentraciones de nitrato añadido.

10 Además, en la Tabla 4, se muestran las condiciones de electrólisis de D1 a D17 usadas para la formación de las películas de tratamiento de conversión química.

[Tabla 3]

	Composición de líquido de tratamiento de conversión química						
	Zr ⁴⁺ (ppm)	HF (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	Resina fenólica (ppm)	Tanato (ppm)	pH (-)
C1	1400	100	3000	1000	-	-	3,5
C2	2800	100	18000	1000	-	-	3,5
C3	1400	100	-	1000	-	-	3,5
C4	1400	100	10000	1000	-	-	3,5
C5	1400	100	15000	1000	-	-	3,5
C6	1400	100	20000	1000	-	-	3,5
C7	2800	400	18000	-	-	-	3,0
C8	100	50	7500	50	-	-	3,6
C9	2900	400	20000	2000	-	-	3,6
C10	1500	200	3000	700	-	1000	3,5
C11	1500	200	3000	700	-	1000	3,5
C12	1500	20	8000	-	-	-	3,8
C13	1500	500	800	-	-	-	3,8
C14	3500	100	-	-	-	-	3,5
C15	4000	500	900	900	-	-	2,5
C16	2000	100	38000	2500	-	-	4,5
C17	1500	400	1500	3000	-	-	3,6
C18	1500	200	1500	3000	900	-	3,6
C19	1500	200	1500	3000	450	-	3,6

[Tabla 4]

	Condiciones de electrólisis			
	Temperatura (°C)	Tiempo de aplicación de corriente por cada ciclo (s/ciclo)	El número de aplicaciones de corriente (ciclo)	Tiempo total de aplicación de corriente (s)
D1	30	0,3	3	0,9
D2	30	0,3	6	1,8
D3	30	0,3	4	1,2
D4	30	0,3	2	0,6
D5	30	0,9	1	0,9
D6	30	0,9	2	1,8
D7	50	1	1	1
D8	30	1,2	1	1,2
D9	30	0,9	1	0,9
D10	30	0,3	3	0,9
D11	30	0,3	4	1,2
D12	50	0,6	1	0,6
D13	30	0,6	1	0,6
D14	30	0,9	1	0,9
D15	30	0,6	1	0,6
D16	30	0,6	2	1,2
D17	60	3	1	3

5 En las Tablas 5 y 6 se muestran las condiciones de tratamiento y los resultados de medida con respecto a la capa chapada y la película de tratamiento de conversión química de cada una de las láminas de acero 1 a 34. Con respecto a la capa chapada, se muestra el método de chapado (véase la Tabla 1), la cantidad de Ni metálico y la cantidad de Sn metálico. Con respecto a la película de tratamiento de conversión química, se muestran el método de formación de una película de tratamiento de conversión química (véase la Tabla 2), el líquido de tratamiento de conversión química usado (véase la Tabla 3), las condiciones de electrólisis (véase la Tabla 4), las condiciones de lavado, la cantidad de adhesión de Zr, la cantidad de adhesión de fósforo, la cantidad de adhesión C y la densidad numérica de átomos de F.

[Tabla 5]

Lámina de acero	Capa chapada				Película de tratamiento de conversión química									
	Método de tratamiento	Cantidad de adhesión de Ni	Cantidad de adhesión de Sn	Método de tratamiento	Líquido de tratamiento de conversión química	Condiciones de electrólisis	Condiciones de lavado		Cantidad de adhesión de Zr	Cantidad de adhesión de P	Cantidad de adhesión de C	densidad numérica de átomos de F		
		(mg/m ²)	(mg/m ²)				Temp. (°C)	Tiempo (sec)				Superficie más externa (% atómico)	profundidad de 2 nm (% atómico)	Profundidad de 4 nm (% atómico)
1 *	A1	13	-	B1	C7	D2	40	0,5	20,9	-	-	1,3	1,5	0,8
2 *	A1	980	-	B2	C1	D1	40	0,5	12,9	8,3	-	<0,5	<0,5	<0,5
3 *	A1	8	-	B2	C2	D2	60	0,5	43,6	28,6	-	1,1	0,8	<0,5
4 *	A1	1200	-	B2	C1	D3	40	0,5	10,6	0,2	-	0,6	0,8	<0,5
5 *	A1	550	-	B2	C4	D6	40	0,5	49,2	24,1	-	1,8	1,5	0,8
6 *	A2	11	-	B2	C5	D4	70	3	12,6	5,3	-	<0,5	<0,5	<0,5
7 *	A2	670	-	B4	C3	-	70	3	3,2	1,1	-	<0,5	<0,5	<0,5
8 *	A3	19	1050	B2	C6	D8	40	0,5	15,3	7,1	-	0,6	<0,5	<0,5
9 *	A3	24	1120	B3	C7	-	40	0,5	13,8	-	-	1,3	0,8	<0,5
10 *	A3	430	430	B4	C3	-	40	0,5	3,2	0,7	-	<0,5	<0,5	<0,5
11 *	A1	7	-	B1	C12	D12	70	0,5	0,8	-	-	<0,5	<0,5	<0,5
12 *	A1	550	-	B1	C13	D17	15	0,5	25,2	-	-	3,6	4,4	2,8
13 *	A2	8	-	B4	C14	-	40	0,3	0,3	0,3	-	2,3	2,1	1,8

* no dentro de las reivindicaciones

[Tabla 6]

Lámina de acero	Capa chapada			Película de tratamiento de conversión química										
	Método de tratamiento	Cantidad de adhesión de Ni (mg/m ²)	Cantidad de adhesión de Sn (mg/m ²)	Método de tratamiento	Líquido de tratamiento de conversión química	Condiciones de electrólisis	Condiciones de lavado		Cantidad de adhesión de Zr (mg/m ²)	Cantidad de adhesión de P (mg/m ²)	Cantidad de adhesión de C (mg/m ²)	Densidad numérica de átomos de F		
							Temp. (°C)	Tiempo (mg/m ²)				Superficie más externa (% atómico)	profundidad 2 nm (% atómico)	profundidad 4 nm (% atómico)
14	A1	510	-	B6	C1	D1	40	0,5	12,3	6,9	-	<0,5	<0,5	<0,5
15	A1	490	-	B6	C2	D2	40	0,5	45,1	23,6	-	0,2	<0,5	<0,5
16	A1	500	-	B6	C1	D3	90	0,5	21,9	12,9	-	<0,5	<0,5	<0,5
17	A1	510	-	B6	C4	D4	90	0,5	29,2	14,6	-	<0,5	<0,5	<0,5
18	A1	510	-	B6	C5	D5	90	0,5	39,4	20,1	-	<0,5	<0,5	<0,5
19*	A1	490	-	B6	C6	D6	40	0,5	49,8	27,3	-	1,9	1,3	0,9
20*	A1	1000	-	B5	C7	D7	50	0,5	19,3	-	-	<0,5	<0,5	<0,5
21*	A1	10	-	B6	C8	D8	50	0,5	15,2	1,6	-	<0,5	<0,5	<0,5
22*	A1	10	-	B6	C9	D9	50	0,5	15,6	24,6	-	1,1	0,6	<0,5
23*	A1	1500	-	B7	C10	D10	70	3	11,8	6,4	7,8	<0,5	<0,5	<0,5
24	A2	490	-	B7	C11	D11	40	0,5	20,3	9,4	6,7	0,8	0,6	0,5
25	A1	550	-	B8	C1	D1	40	0,5	12,9	7,2	-	<0,5	<0,5	<0,5
26	A2	550	-	B8	C1	D1	40	0,5	14,3	8,3	-	<0,5	<0,5	<0,5
27*	A1	5	-	B5	C12	D12	20	0,5	16,8	-	-	6,3	4,3	3,1
28*	A1	520	-	B5	C13	D13	40	0,1	0,8	-	-	<0,5	<0,5	<0,5
29*	A1	490	-	B5	C14	D14	30	0,3	2,1	-	-	8,6	6,1	2,3
30*	A1	510	-	B6	C15	D15	40	0,5	0,9	0,6	-	<0,5	<0,5	<0,5
31*	A1	520	-	B6	C16	D16	20	0,3	52,9	6,9	-	10,6	8,2	6,9
32*	A1	550	-	B6	C17	D17	20	0,3	10,6	26,4	-	6,1	4,6	3,9
33*	A1	550	-	B6	C18	D1	70	3	12,8	6,1	7,1	1,6	1,1	0,6
34*	A1	550	-	B6	C19	D1	70	3	10,6	4,3	3,2	0,9	0,5	<0,5

* no dentro de las reivindicaciones

La cantidad de Ni metálico y la cantidad de Sn metálico en la capa de chapado se obtuvieron mediante un método de medida de fluorescencia de rayos X.

La cantidad de adhesión de Zr y la cantidad de adhesión de fósforo en las películas de tratamiento de conversión

química se midieron mediante un método de análisis cuantitativo usando fluorescencia de rayos X. Además, la cantidad de carbono en las películas de tratamiento de conversión química se obtuvo deduciendo la cantidad de carbono contenida en la lámina de acero como fondo de un valor medido, por ejemplo, por un método de medida de la cantidad total de carbono mediante cromatografía de gases.

- 5 Las densidades numéricas de átomos de F de la superficie se obtuvieron mediante análisis por XPS. Se realizó un bombardeo iónico sobre la superficie más externa de la película de tratamiento de conversión química y se midieron las densidades numéricas de átomos de F de la superficie en una superficie a una profundidad de 2 nm y una superficie a una profundidad de 4 nm desde la superficie más externa con respecto a la superficie de cada una de las muestras en las condiciones mostradas en la Tabla 7 y se calcularon a partir del área del pico en la proximidad de 682 a 688 eV centrado en 684 eV que es una energía de ligadura correspondiente al 1s del F. Cada medida se realizó en diez sitios arbitrarios de la superficie de tratamiento de la lámina de acero, y se obtuvo un valor medio de los diez sitios como valor de medida. Durante la medida por XPS, después de medir la superficie más externa, se realizó también el análisis en los sitios a 2 nm y 4 nm desde la superficie diferentes por bombardeo iónico. Para el análisis, se usó MultiPalV. 8,0 (fabricado por Ulvac-phi). Se efectuó la corrección de energía de los espectros de XPS obtenidos de modo que las energías de ligadura se convierten en C1s = 254,8 eV y Ni2p_{3/2} = 852,7 eV.

[Tabla 7]

Aparato	Aparato de análisis de XPS Quantum 2000-type fabricado por PHI	
Condiciones de medida de XPS	Fuente de rayos X	Al K α : 1486,6 eV
	Generación de rayos X	15 kV, 25W
	Región de medida	100 μ m ϕ
	Grado de vacío en el lab de análisis	2,1 x 10 ⁻⁷ Pa
	Velocidad de bombardeo iónico (en cuanto a SiO ₂)	17,6 nm/min

<Evaluación del rendimiento>

- 20 La medida de la evaluación se realizó en las láminas de acero 1 a 34 sometidas a los tratamientos anteriores para cada uno de los puntos (A) a (I) como sigue.

(A) Trabajabilidad

- 25 Se estratificó una película de PET con un grosor de 20 μ m en ambas superficies de un material de ensayo a 200°C, se realizaron procedimientos de fabricación de latas usando un procedimiento de estirado y un procedimiento de planchado en etapas, se observaron defectos, levantamiento y pelado de la película, y a partir de su porcentaje de área, se evaluó la formación en cuatro etapas (A: sin defectos, levantamiento y pelado de la película, B: el porcentaje de área de defectos, levantamiento y pelado de la película era mayor de 0% e igual o menor de 0,5%, C: el porcentaje de área de defectos, levantamiento y pelado de la película era mayor de 0,5% e igual o menor de 15%, y D: el porcentaje de área de defectos, levantamiento y pelado de la película era mayor de 15% o un procedimiento era imposible debido a la rotura).

30 (B) Soldabilidad

- 35 Usando una máquina de soldar de costura de alambre, en condiciones de una velocidad del alambre de soldadura de 80 m/min, el material de ensayo se soldó cambiando la corriente, la determinación global se hizo a partir del área de un intervalo de corriente apropiado del mínimo valor de corriente a la que se obtuvo una resistencia de soldadura suficiente y el máximo valor de corriente a la que eran visibles defectos de soldadura tales como polvo y salpicaduras de soldadura y se evaluó la soldabilidad en cuatro etapas (A: el intervalo de corriente apropiado en el lado secundario era 1.500 A o más, B: el intervalo de corriente apropiado en el lado secundario era igual o mayor de 800 A y menor de 1.500 A, C: el intervalo de corriente apropiado en el lado secundario era igual o mayor de 100 A y menor de 800 A y D: el intervalo de corriente en el lado secundario era menor que 100 A).

(C) Adhesión de película

- 40 Se estratificó una película de PET con un grosor de 20 μ m en ambas superficies de un material de ensayo a 200°C, se fabricó un cuerpo de lata realizando un procedimiento de estirado y planchado, se realizó un tratamiento en retorta a 125°C durante 30 minutos, se observó el estado del pelado de la película y se realizó una evaluación a partir del porcentaje de área de pelado en cuatro etapas (A: el porcentaje de área de pelado era 0%, B: el porcentaje de área de pelado era mayor de 0% e igual o menor de 2%, C: el porcentaje de área de pelado era mayor de 2% e igual o menor de 10%, y D: el porcentaje de área de pelado era mayor de 10%).

(D) Adhesión de material de revestimiento primario

Se aplicó una resina epoxi-fenólica a un material de ensayo, se sometió el producto resultante a horneado a 200°C durante 30 minutos, se formó una rejilla en una profundidad que llegaba al acero del sustrato a un intervalo de 1 mm, el resultado se peló por medio de una cinta, se observó el estado del pelado y se realizó una evaluación del porcentaje de área de pelado en cuatro etapas (A: el porcentaje de área de pelado era 0%, B: el porcentaje de área de pelado era mayor de 0% e igual o menor de 5% , C: el porcentaje de área de pelado era mayor de 5% e igual o menor de 30%, y D: el porcentaje de área de pelado era mayor de 30%).

(E) Adhesión de material de revestimiento secundario

Se aplicó una resina epoxi-fenólica a un material de ensayo, se sometió el material resultante a cocción a 200°C durante 30 minutos, se formó una rejilla en una profundidad que llegaba al acero del sustrato a un intervalo de 1 mm, se realizó a continuación un tratamiento en retorta a 125°C durante 30 minutos, se realizó el secado, y la película de revestimiento se peló a continuación mediante una cinta, se observó el estado del pelado y se evaluó el porcentaje de área de pelado en cuatro etapas (A: el porcentaje de área de pelado era %, B: el porcentaje de área de pelado era mayor de 0% e igual o menor de 5%, C: el porcentaje de área de pelado era mayor de 5% e igual o menor de 30% y D: el porcentaje de área de pelado era mayor de 30%).

(F) Resistencia a la corrosión bajo película de revestimiento

Se aplicó una resina epoxi-fenólica a un material de ensayo, se sometió el producto resultante a cocción a 200°C durante 30 minutos, se formó un corte transversal hasta una profundidad que llegó al acero del sustrato, se sumergió el resultante en un líquido de ensayo hecho de una mezcla líquida de 1,5% de ácido cítrico y 1,5% de sal común a 45°C durante 72 horas, se realizó un lavado y secado, se realizó un pelado de la cinta a continuación, se observó el estado de corrosión bajo una película de revestimiento de la porción de corte transversal y el estado de corrosión de una porción de lámina plana, y se efectuó una determinación a partir de la evaluación tanto de la anchura de la corrosión bajo una película de revestimiento como del porcentaje de área de corrosión de la porción de lámina plana en cuatro etapas (A: la anchura de corrosión bajo una película de revestimiento era menor de 0,2 mm y el porcentaje de área de corrosión de la porción de lámina plana es 0%, B: la anchura de corrosión bajo una película de revestimiento era igual o mayor de 0,2 mm y menor de 0,3 mm y el porcentaje de área de corrosión de la porción de lámina plana era mayor de 0% e igual o menor de 1%, C: la anchura de corrosión bajo una película de revestimiento era igual o mayor de 0,3 mm y menor a 0,45 mm y el porcentaje de área de corrosión de la porción de lámina plana era mayor de 1% e igual o menor de 5%, y D: la anchura de corrosión bajo una película de revestimiento era mayor de 0,45 mm y el porcentaje de área de corrosión de la porción de lámina plana es mayor de 5%), logrando por ello la evaluación.

(G) Resistencia a la oxidación

Se sometió un material de ensayo a un tratamiento en retorta a 125°C durante 30 minutos, se observó un estado de aparición de oxidación y se realizó una evaluación del porcentaje de área de aparición de la oxidación en cuatro etapas (A: el porcentaje de área de aparición de oxidación era 0%, B: el porcentaje de área de aparición de oxidación era mayor de 0% e igual o menor de 1%, C: el porcentaje de área de aparición de oxidación era mayor de 1% e igual o menor de 5% y D: el porcentaje de área de aparición de oxidación era mayor de 5%).

(H) Estabilidad del líquido de tratamiento de conversión química

Se ajustó cada líquido de tratamiento de conversión química de los Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos, se agitó en un estado de calentamiento a 60°C y se dejó a 5°C durante 10 días. El líquido sin materia insoluble precipitada se evaluó como A, el líquido con una pequeña cantidad de materia insoluble precipitada se evaluó como B, y el líquido con una cantidad significativa de materia insoluble precipitada se evaluó como C.

(I) Aspecto externo

Cada material de ensayo de los Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos se observó a simple vista y se evaluó el estado de irregularidad generado en la película de tratamiento de conversión química. Como resultado, la película sin irregularidades se evaluó como A, la película con un grado de irregularidad extremadamente pequeño que no es ningún problema en la práctica se evaluó como B, la película con un pequeño grado de irregularidad generada se evaluó como C y la película con un grado significativo de irregularidad generada se evaluó como D.

Los resultados de la evaluación anterior se muestran en las Tablas 8 y 9.

[Tabla 8]

Lámina de acero	Evaluación										Aspecto externo
	Trabajabilidad	Soldabilidad	Adhesión de película	Adhesión de material de revestimiento		Resistencia a la corrosión bajo película de revestimiento	Resistencia a la oxidación	Estabilidad del líquido de conversión de tratamiento de conversión química			
				Primaria	Secundaria			60°C	5°C		
1 *	A	B	B-C	B	B	B	A-B	A	A	A	
2 *	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
3 *	A	C	B	B	B	B	B	A	A	A-B	
4 *	A	A	B-C	B	B	B	A	A	A	A	
5 *	A	B	A	A	A	A-B	A	A	A	B	
6 *	A	B	B	B	B	B-C	B	A	A	A-B	
7 *	A	B	B	B	A	B	A	A	A	A	
8 *	A	B	B-C	B	B	B	A	A	A	A	
9 *	A	B	B-C	B	B	B	A	A	A	A	
10 *	A	A	A-B	A	A	A	A	A	A	A	
11 *	A	C	D	C	D	D	D	A	A	A	
12 *	A	B	C-D	B	B	C-D	B-C	A	A	A	
13 *	C	A	D	C-D	D	D	B	A	A	A	

* no dentro de las reivindicaciones

[Tabla 9]

Lámina de acero	Evaluación										Aspecto externo
	Trabajabilidad	Soldabilidad	Adhesión de película	Adhesión de material de revestimiento		Resistencia a la corrosión bajo película de revestimiento	Resistencia a la oxidación	Estabilidad del líquido de conversión		Aspecto externo	
				Primaria	Secundaria			60°C	5°C		
14	A	A	A-B	A	A	A	A-B	A	A	A	A
15	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A-B
16	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
17	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
18	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A-B
19 *	A	B-C	A-B	B	B	A	A	A	A	A	B
20 *	A	A	B	B	B	B	A-B	A	A	A	A
21 *	A	A	B	B	C	B	B	A	A	A	A
22 *	A	A	A	B	C	B	B	A	A	A	A
23 *	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
24	A	A	A-B	A	A-B	A	A	A	A	A	A
25	A	A	A-B	A	A-B	A	A	A	A	A	A
26	A	A	A-B	A	A-B	A	A	A	A	A	A
27 *	A	A	C-D	C	D	B	B	C	B	B	D
28 *	A	C	D	C	D	C-D	D	A	A	A	C
29 *	A	A	D	C-D	D	B	B	C	B	B	D
30 *	A	A	D	C	D	D	D	C	B	B	D
31 *	A	C	D	D	D	C-D	C-D	C	C	C	D
32 *	A	C	C-D	C	C-D	D	C-D	C	C	C	C
33 *	A	C	A	A	A	A	A	C	B	B	C
34 *	A	C	A	A	A	A	A	C	B	B	C

* no dentro de las reivindicaciones

- 5 En las Tablas 8 y 9 se puede ver que todas las láminas de acero que pertenecen a las gamas de la presente invención tienen excelente trabajabilidad, soldabilidad, adhesión de película, adhesión de material de revestimiento primario, adhesión de material de revestimiento secundario, resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, y resistencia a la oxidación. Por otra parte, se puede ver que las láminas de acero que no satisfacen ninguno de los requisitos de la presente invención se degradan en por lo menos una parte de las características que incluyen la trabajabilidad, la soldabilidad, la adhesión de la película, la adhesión de material de revestimiento primario, la adhesión de material de revestimiento secundario, la resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y la resistencia a la oxidación. En particular, se puede ver que cuando no se satisface el requisito del método de tratamiento de lavado con agua, se incrementa la densidad numérica de átomos de F que permanecen en la superficie de la película y se degradan las características que incluyen adhesión de película, adhesión de material de revestimiento primario, adhesión de material de revestimiento secundario, resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento y resistencia a la oxidación. Además, se puede ver que, añadiendo iones nitrato al líquido de tratamiento de conversión química, se puede fabricar eficientemente una película de circonio que contiene una gran cantidad de circonio, y se puede asegurar un buen aspecto externo.
- 10
- 15 Aunque las realizaciones ejemplares de la presente invención se han descrito en detalle, la presente invención no está limitada a las realizaciones sino que está definida por las reivindicaciones adjuntas.

Aplicabilidad Industrial

- 20 Según la presente invención, es posible proporcionar una lámina de acero para un recipiente que tiene una excelente trabajabilidad, soldabilidad, adhesión de película, adhesión de material de revestimiento, resistencia a la corrosión bajo una película de revestimiento, resistencia a la oxidación, y aspecto externo y un método de fabricación de la misma.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una lámina de acero para un recipiente,
en el que la lámina de acero comprende:
- 5 una capa chapada que contiene una cantidad de adhesión de 300 a 1.000 mg/m² de níquel, proporcionado sobre por lo menos una superficie de una lámina de acero en forma de Ni metálico; y
una película de tratamiento de conversión química formada sobre la lámina de acero chapado,
en la que una cantidad de adhesión de Zr metálico de la película de tratamiento de conversión química es de 1,0 a 50 mg/m²,
- 10 una cantidad de 0,5 a 25 mg/m² de un compuesto de fosfato está contenido en cuanto a cantidad de P, y
una densidad numérica de átomos de F medida por análisis de XPS de un plano de 2 nm y un plano de 4 nm en una dirección de profundidad obtenida por un tratamiento de bombardeo iónico es igual o menor de 2% atómico,
comprendiendo el método:
aplicar una capa chapada que contiene una cantidad de adhesión de 300 a 1.000 mg/m² de níquel como Ni metálico a por lo menos una superficie de una lámina de acero;
- 15 formar una película de tratamiento de conversión química sobre la lámina de acero chapado realizando un tratamiento electrolítico catódico con una disolución que contiene un compuesto de circonio que es hexafluorocirconato(IV) de amonio, iones F, iones fosfato, e iones nitrato y que tiene un pH en un intervalo de 3 a 4, y a continuación realizar un tratamiento de lavado con agua caliente a 40°C o más durante 0,5 o más segundos, en el que
- 20 la temperatura de la disolución para el tratamiento electrolítico catódico está en el intervalo de 10°C a 50°C;
y en el que en la disolución para el tratamiento electrolítico catódico la concentración de compuesto de circonio es de 100 a 3.000 ppm como elemento circonio metálico, la concentración de HF es de 50 a 400 ppm, la concentración de iones fosfato es de 50 a 2.000 ppm y la concentración de iones nitrato es igual o mayor de 3.000 ppm, en el que
- 25 la densidad de corriente de electrólisis del tratamiento electrolítico catódico es de 0,05 a 50 A/dm² y el tiempo de aplicación de corriente del tratamiento electrolítico catódico es de 0,01 a 5 s.
2. El método de fabricación de lámina de acero para un recipiente según la reivindicación 1, comprendiendo el método adicionalmente:
- 30 realizar un tratamiento de lavado preliminar con agua a una temperatura igual o mayor de 20°C e igual o menor de 60°C durante 0,1 o más segundos antes de realizar el tratamiento de lavado con agua caliente a 40°C o más durante 0,5 o más segundos.

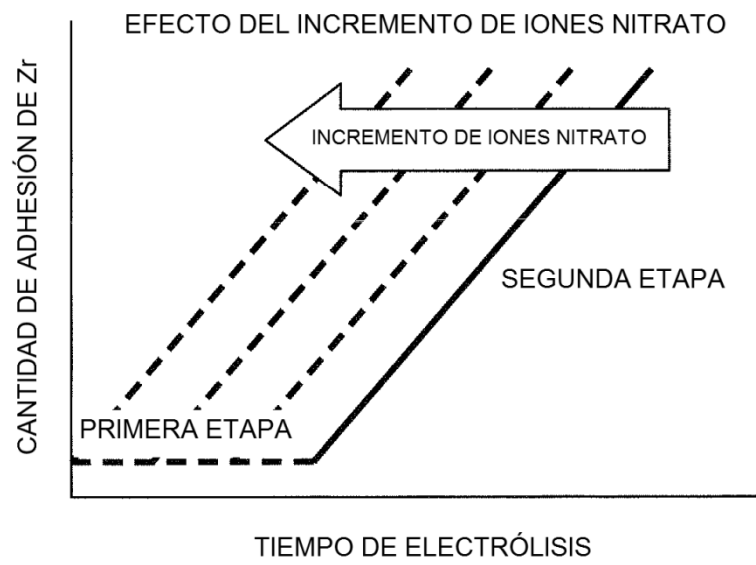
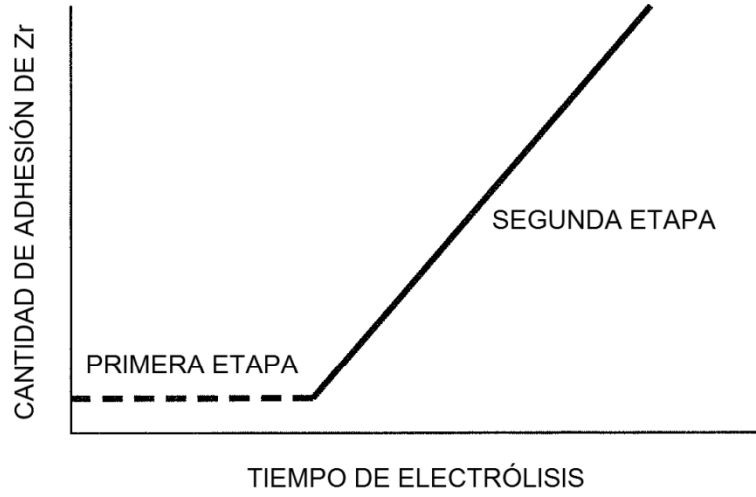


FIG. 2

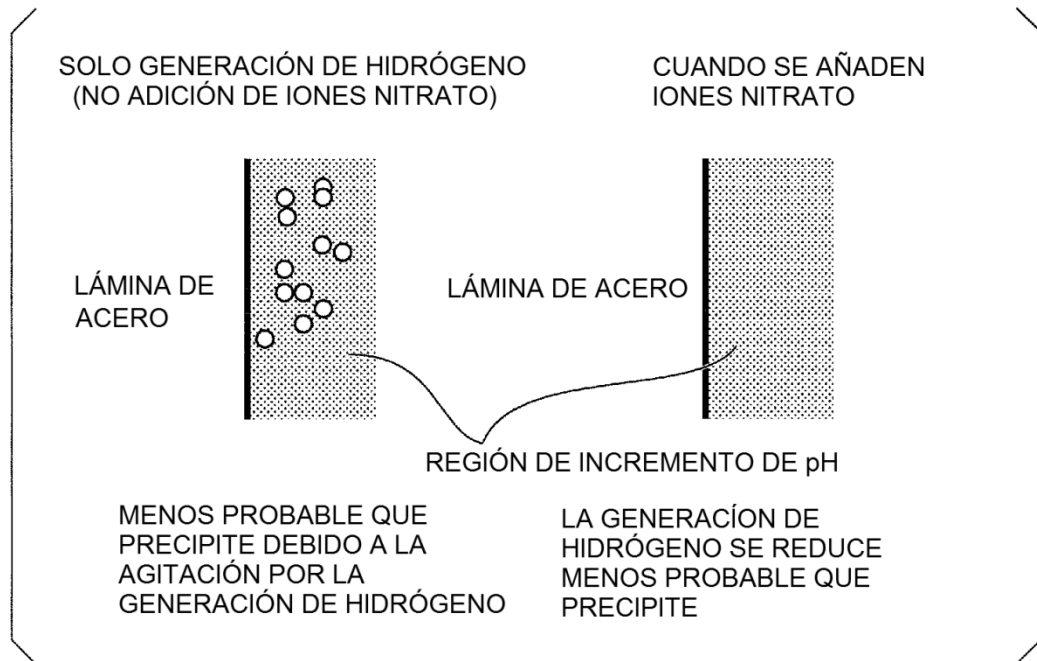


FIG. 3

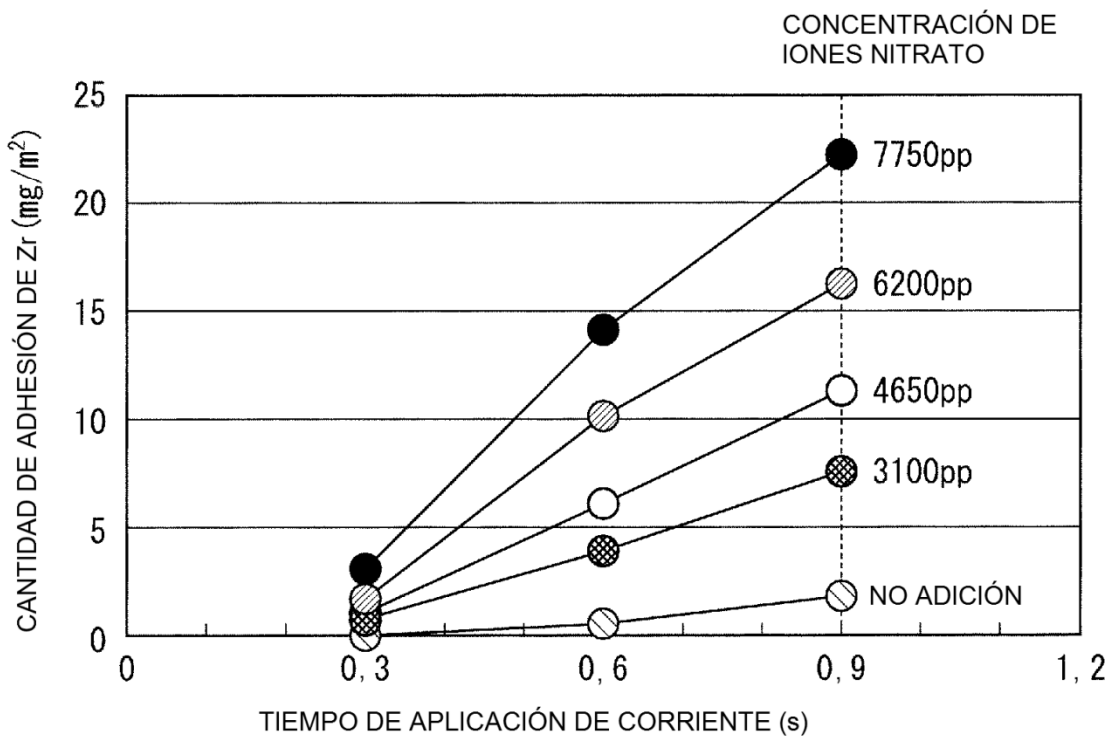


FIG. 4

