

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 478**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 8/00</b>	(2006.01)	<b>C25D 3/56</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/36</b>	(2006.01)	<b>C25D 7/00</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/60</b>	(2006.01)	<b>C23C 28/00</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/78</b>	(2006.01)	<b>C23C 22/42</b>	(2006.01)
<b>B32B 15/04</b>	(2006.01)	<b>B60K 15/03</b>	(2006.01)
<b>B32B 15/18</b>	(2006.01)	<b>B32B 1/02</b>	(2006.01)
<b>B32B 15/01</b>	(2006.01)	<b>C23C 28/02</b>	(2006.01)
<b>B65D 85/84</b>	(2006.01)		
<b>C25D 5/26</b>	(2006.01)		
<b>C25D 5/48</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2016 PCT/JP2016/052911**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016 WO16125740**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2016 E 16746571 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3231896**

54 Título: **Lámina de acero para un depósito de combustible**

30 Prioridad:

**03.02.2015 JP 2015019368**

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

**30.12.2020**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL CORPORATION (100.0%)  
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**ISHIZUKA, KIYOKAZU;  
MAEKAWA, NORIYUKI;  
URAMOTO, HIROAKI;  
FUDA, MASAHIRO;  
YAMAOKA, IKURO y  
MATSUMURA, KENICHIRO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 800 478 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**

Lámina de acero para un depósito de combustible

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a una lámina de acero para un depósito de combustible.

**5 Antecedentes**

Con el endurecimiento de la reglamentación ambiental en los últimos años, han aumentado las necesidades del mercado de materiales que no contengan metales perjudiciales. En el campo de los automóviles, se ha promovido el cambio de una lámina de acero recubierta con aleación de plomo y estaño, que ha sido un ingrediente principal de los depósitos de combustible, a un material que no contenga plomo. Para el único desempeño requerido de los depósitos de combustible, que es una alta resistencia a la corrosión interna en el entorno en que está contenido el combustible (de ahora en adelante también referido como resistencia a la corrosión del combustible) se proporcionan muchas sugerencias que implican usar láminas de acero cincado que sigan siendo satisfactorias como láminas internas y externas de los automóviles (por ejemplo, véanse las siguientes publicaciones de patente 1 a 3).

En las tecnologías en que se usan láminas de acero cincado descritas anteriormente se asume que se realiza un tratamiento con cromato y, por lo tanto, son incompatibles con las recientes necesidades del mercado de no usar metales perjudiciales. Por esta razón, como se describe en las siguientes publicaciones de patente 4 a 9, se describe una lámina de acero cincada y sin cromato que no contiene cromo para un depósito de combustible. En la Patente Japonesa JPH11 350186 A se describe un método para producir una lámina de acero con una capa recubierta con aleación Zn-Ni. En la Patente Japonesa 2005 068511 A se describe una lámina de acero con capas de recubrimiento previo. En la Patente Japonesa JPH5-25679 A se describe una lámina de acero tratada superficialmente. En la Patente Internacional WO2010/061964 A1 se describe un material metálico tratado superficialmente sin cromato.

**Lista de referencias**

Publicaciones de patente

- Publicación de patente 1: Patente Japonesa JP H5-106058 A
- 25 Publicación de patente 2: Patente Japonesa JP H9-324279A
- Publicación de patente 3: Patente Japonesa JP H9-324281A
- Publicación de patente 4: Patente Japonesa JP 2004-169122A
- Publicación de patente 5: Patente Japonesa JP 2007-186745A
- Publicación de patente 6: Patente Japonesa JP 2013-133527A
- 30 Publicación de patente 7: Patente Japonesa JP 2013-227646A
- Publicación de patente 8: Patente Japonesa JP 2011-38139A
- Publicación de patente 9: Patente Internacional WO2007/011008

**Sumario de la invención**

Problema técnico

35 Sin embargo, comparado con la resistencia a la corrosión del combustible de la lámina de acero cincado convencional sometida a tratamiento con cromato, la resistencia a la corrosión del combustible de las láminas de acero cincado sin cromato descritas en las publicaciones de patente 4 a 9 no es suficiente resistencia a la corrosión del combustible en condiciones más drásticas (por ejemplo, resistencia a la corrosión durante un periodo de tiempo más prolongado y resistencia a la corrosión en el caso en que se haya dañado la película de revestimiento durante el tratamiento) y requiere más mejoras.

40 Por ejemplo, en las publicaciones de patente 4 y 5 se describe una película de revestimiento sin cromato que contiene principalmente una resina orgánica. Sin embargo, cuando dicha película de revestimiento sin cromato que contiene principalmente una resina orgánica se expone a un entorno del combustible durante un periodo de tiempo prolongado, la resina orgánica se hincha por el combustible y disminuye la adhesión entre las superficies de recubrimiento. Se asume que dicho hinchamiento de la resina orgánica influye en la resistencia insuficiente a la corrosión.

45 En las publicaciones de patente 6 y 7 se describe una película de revestimiento sin cromato, inorgánica, a base de ácido fosfórico. Sin embargo, la película de revestimiento sin cromato, inorgánica, a base de ácido fosfórico no presenta necesariamente suficiente resistencia al agua y carece de resistencia a la corrosión en particular en el caso

en que un combustible contenga gotas de agua condensada.

5 En la publicación de patente 8 se describe que una capa tratada por conversión química sin cromato se forma de una capa recubierta con aleación de zinc y níquel que tiene una grieta. Sin embargo, la capa tratada por conversión química contiene principalmente una resina acuosa a base de uretano y mejor resistencia a la corrosión, pero no se imparte resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada. Además, como se describirá más adelante, el ácido fosfórico, el vanadio, el titanio y el circonio contenidos en la película tratada por conversión química no son suficientes para impartir la resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada.

10 En la publicación de patente 9 se describe una lámina de acero obtenida por revestimiento de una lámina de acero cincado con un agente de tratamiento de superficie metálico y acuoso que contiene un compuesto de organosilicio. Sin embargo, la lámina de acero mejora en resistencia a la corrosión, pero no se le imparte resistencia a la corrosión con respecto a la gasolina deteriorada.

15 De acuerdo con esto, la presente invención se ha hecho considerando los problemas anteriores y la presente invención tiene por objeto proporcionar una lámina de acero para un depósito de combustible que pueda presentar excelente resistencia a la corrosión en un entorno en que existan varios combustibles, incluyendo los combustibles un combustible que contenga un ácido orgánico como gasolina deteriorada y un combustible que contenga gotas de agua condensada además de un ácido orgánico, sin que se usen sustancias perjudiciales para el medio ambiente tales como plomo y cromo.

### Solución al problema

20 Los autores de la presente invención han investigado la mejora en resistencia a la corrosión del combustible en una lámina de acero cincado sin cromato y han encontrado que puede obtenerse una mejora destacable haciendo que una capa cincada sea una capa recubierta con aleación Zn-Ni, formando una grieta predeterminada en la capa recubierta, haciendo que una película de revestimiento por conversión química sin cromato contenga principalmente sustancias inorgánicas e impartiendo a una superficie de la película de revestimiento repelencia al agua.

La esencia de la presente invención llevada a cabo sobre la base del hallazgo anterior se indica en las reivindicaciones.

### 25 Efectos ventajosos de la invención

30 Como se describió anteriormente, según la presente invención, se puede proporcionar una lámina de acero para un depósito de combustible que presente excelente resistencia a la corrosión en un entorno en que existan varios combustibles, incluyendo los combustibles un combustible que contenga un ácido orgánico como gasolina deteriorada y un combustible que contenga gotas de agua condensada además de un ácido orgánico, sin usar sustancias perjudiciales para el medio ambiente como el plomo y el cromo.

### Breve descripción de los dibujos

[FIG 1] La figura 1 es una vista aclaratoria de una relación de la expresión (I) en que se muestra una comparación entre un caso donde el número de grietas es pequeño (pocas grietas) y un caso donde el número de grietas es grande (muchas grietas).

### 35 Descripción de las realizaciones

De ahora en adelante, las realizaciones preferidas de la presente invención se describirán con detalle.

40 La presente invención descrita a continuación con detalle se refiere a una lámina de acero para un depósito de combustible en que se usa una lámina de acero cincada que es excelente en cuanto a resistencia a la corrosión para varios combustibles, en que no se usa tratamiento con plomo o con cromato y es compatible con el medio ambiente. La presente invención también se refiere a una lámina de acero usada para automóviles, motocicletas, maquinaria industrial y maquinaria para la construcción y además se usa para un depósito que contiene combustible y una parte del depósito.

45 La lámina de acero para un depósito de combustible según una realización de la presente invención incluye: una capa recubierta con aleación Zn-Ni que se pone en una superficie o en cada una de un metal de base; y una película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, (de ahora en adelante también referida simplemente como «película de revestimiento por conversión química») que se pone sobre la capa recubierta con aleación Zn-Ni (de ahora en adelante también referida simplemente como «capa recubierta»).

50 En el caso en que se use la lámina de acero para un depósito de combustible según una realización de la presente invención para una lámina de acero para un depósito de combustible, una superficie que tiene la capa recubierta con aleación Zn-Ni y la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, que se pone sobre la capa recubierta con aleación Zn-Ni es una superficie interna del depósito de combustible (de ahora en adelante referida como superficie interna). En ese caso, la superficie opuesta a dicha superficie es una superficie externa del depósito de combustible (de ahora en adelante referida como superficie externa).

En la lámina de acero descrita en la presente solicitud, se puede proporcionar la capa recubierta con aleación Zn-Ni a cada una de las dos superficies. Sin embargo, como se indica en la reivindicación 1, para hacer que sea satisfactoria la soldabilidad de la lámina de acero, la superficie que va a ser la superficie externa del depósito de combustible no presenta capa recubierta. Además, por ejemplo, en el caso en que se use la lámina de acero como depósito de combustible para motocicletas que tenga importancia sobre la calidad visual del revestimiento de la superficie externa del depósito de combustible, se prefiere que la superficie externa del depósito de combustible no presente capa recubierta para hacer que el aspecto externo de revestimiento sea satisfactorio. Por otra parte, en el caso en que se use la lámina de acero para el caso en que la superficie externa del depósito de combustible también requiera alta resistencia a la corrosión, se prefiere que la superficie externa del depósito de combustible presente capa recubierta. En la lámina de acero según la presente invención, la presencia y la ausencia de capa recubierta sobre la superficie externa y la superficie interna pueden controlarse de acuerdo con el uso y como se indique en las reivindicaciones.

Para hacer que la superficie externa no presente capa recubierta, puede emplearse un método que no implique aplicar corriente eléctrica al lado externo que tiene que ser la superficie no recubierta durante el galvanizado. Alternativamente, puede emplearse un método que implique realizar recubrimiento y después retirar el recubrimiento sobre el lado externo que tiene que ser la superficie no recubierta por un método electroquímico (por ejemplo, tratamiento electrolítico anódico) o un método mecánico (por ejemplo, molienda con cepillo). Además, los métodos ya mencionados pueden usarse combinados.

Un ángulo de contacto en la superficie no recubierta (superficie que tiene que ser la superficie externa) formada por el método ya mencionado es, en términos de ángulo de contacto del agua, menor que 10 grados y preferiblemente menor que 5 grados. De este modo, la propiedad de revestimiento se mejora. Para asegurar el ángulo de contacto anterior, es eficaz suprimir la oxidación en la superficie de la lámina de acero y en este punto es deseable que una cantidad traza de Zn o Ni esté presente también en el lado de la superficie no recubierto. Es deseable que la cantidad de deposición sea preferiblemente de 0.01 g/m<sup>2</sup> a 0.3 g/m<sup>2</sup>, y más preferiblemente de 0.01 g/m<sup>2</sup> a 0.1 g/m<sup>2</sup>.

Aquí, no está particularmente limitado un material de base de la lámina de acero para un depósito de combustible según una realización presente y puede usarse de manera apropiada cualquier lámina de acero conocida siempre que sea una lámina de acero que se use generalmente como material de base de una lámina de acero cincado.

La capa recubierta con aleación Zn-Ni formada sobre al menos una superficie de la lámina de acero es una capa recubierta con aleación que contiene al menos un aleación de cinc y níquel. La capa recubierta con aleación Zn-Ni puede formarse por un método de recubrimiento conocido tal como un método de galvanizado.

La capa recubierta con aleación Zn-Ni se caracteriza por que tiene una grieta que parte de una capa superficial de la capa recubierta (en otras palabras, una interfase entre la capa recubierta con aleación Zn-Ni y la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica) y alcanzando el metal de base (en otras palabras, una interfase entre la lámina de acero, que es el material de base, y la capa recubierta con aleación Zn-Ni). Además, la película de recubrimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, formada sobre la capa recubierta con aleación Zn-Ni se caracteriza por que tiene un ángulo de contacto del agua sobre una superficie de la película de revestimiento mayor o igual que 50 grados.

Es un fenómeno conocido que la resistencia a la corrosión del combustible mejora en el caso en que haya una grieta en la capa recubierta con aleación Zn-Ni, en el supuesto de que se realice el tratamiento con cromato. Dicho fenómeno puede explicarse de la siguiente manera: mejora en la adhesión de la película de revestimiento debido a un efecto de anclaje de una película de revestimiento con cromato que entre la grieta y un efecto de prevención de que se genere una nueva grieta durante el trabajo de presión cuando haya una grieta en la capa recubierta con antelación. Se presume que dichos efectos también pueden observarse en la lámina de acero descrita en la publicación de patente 8.

Por otra parte, en una película de revestimiento por conversión química sin cromato que se haya estudiado recientemente no puede esperarse un efecto de mejora de la resistencia a la corrosión del combustible destacable incluso si hay una grieta en la capa recubierta y, por el contrario, la resistencia a la corrosión del combustible se deteriora. Se considera que la razón para ello es que no hay un inhibidor de la corrosión fuerte como Cr<sup>6+</sup>, que existe en la película de revestimiento de cromato.

Para que presente resistencia a la corrosión del combustible, en particular, una resistencia satisfactoria a la corrosión en un entorno del combustible que incluya un ácido orgánico tal como gasolina deteriorada y además gotas de agua condensada y también en un estado en que una parte de la película de revestimiento se dañe durante el trabajo de presión, es necesario que se satisfaga todo lo siguiente: que exista una grieta en la capa recubierta con aleación Zn-Ni; que la película de revestimiento por conversión química sin cromato sea inorgánica; y que el ángulo de contacto del agua en la superficie de la película de revestimiento con conversión química sea mayor o igual que 50 grados.

La grieta en la capa recubierta con aleación Zn-Ni según la presente realización se refiere a una grieta que parte de la superficie de la capa recubierta y alcanza el metal de base. Se supone que se consigue el mecanismo de función de la grieta, además del efecto de anclaje y la prevención de que se genere una nueva grieta durante el trabajo de presión como se describió anteriormente, efectos de aumento de la superficie de la película de revestimiento con conversión química inorgánica, repelente al agua, y debido al aumento de superficie específica, protección de la capa

recubierta y el metal de base frente a factores de corrosión en un combustible, en particular factores de corrosión hidrófilos. Obsérvese que la presencia de la grieta puede confirmarse observando una sección transversal usando un microscopio electrónico de barrido (SEM, en inglés).

5 Es necesario que la película de revestimiento con conversión química sin cromato según la presente realización sea una película de revestimiento inorgánica. La película de revestimiento inorgánica no representa una película de revestimiento que contenga principalmente una resina orgánica. Aunque la película de revestimiento inorgánica no excluye que contenga una resina orgánica, la película de revestimiento inorgánica representa una película de revestimiento que tiene un contenido de resina orgánica (contenido con respecto al contenido total de sólidos de la película de revestimiento) menor que el 50 %, preferiblemente menor o igual que el 30 %, y más preferiblemente menor o igual que el 10 % (incluyendo cero). En el caso en que la película de revestimiento con conversión química sin cromato contenga principalmente una resina orgánica (es decir, en el caso en que la película de revestimiento con conversión química sin cromato sea una película de revestimiento orgánica), la resina orgánica se hincha por un hidrocarburo en el combustible, la adhesión entre la capa recubierta y la película de revestimiento con conversión química disminuye y la corrosión que parte de una grieta en la capa recubierta también progresa. Con la película de revestimiento inorgánica como la película de revestimiento con conversión química según la presente realización, puede suprimirse dicho fenómeno de hinchamiento.

20 Es necesario que el ángulo de contacto del agua en la superficie de la película de revestimiento con conversión química según la presente realización sea mayor o igual que 50 grados. Con el efecto combinado del ángulo de contacto del agua que sea mayor o igual que 50 grados y el efecto de una grieta en la capa recubierta, la capa recubierta y el metal de base pueden protegerse de factores de corrosión en un combustible, en particular factores de corrosión hidrófilos, y así puede obtenerse una resistencia a la corrosión satisfactoria. El ángulo de contacto del agua en la superficie de la película de revestimiento con conversión química según la presente realización es preferiblemente mayor o igual que 55 grados, y más preferiblemente mayor o igual que 60 grados. Obsérvese que el límite superior del ángulo de contacto del agua no está definido en particular y aunque se prefiere que el ángulo de contacto del agua sea un valor cerca de 180° que es el límite teórico, el límite que puede alcanzar el ángulo de contacto del agua en la lámina de acero recubierta según la presente realización es de aproximadamente 120 grados. El ángulo de contacto del agua puede medirse por un método conocido usando un medidor de ángulos de contacto.

30 La película de recubrimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, según la presente realización contiene uno o más de los siguientes: un agente de acoplamiento de silano, un polímero de condensación de un agente de acoplamiento de silano, sílice, silicato, ácido fosfórico y fosfato y un compuesto de uno o más metales seleccionados de: Ti, Zr, V, Mo y W. Además, la película de recubrimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, según la presente realización contiene deseablemente un repelente del agua.

35 Aquí, el repelente del agua según la presente realización representa una sustancia que aumenta el ángulo de contacto del agua añadiéndose a una película de revestimiento con conversión química, inorgánica. Ejemplos específicos del repelente de agua incluyen resinas orgánicas teniendo cada una un enlace C-H o un enlace C-F. Ejemplos específicos preferibles además del repelente del agua incluyen cera de poliolefina, una resina a base de silicio y una resina a base de flúor. El ángulo de contacto del agua predeterminado puede obtenerse con una pequeña cantidad de adición de esos repelentes del agua (por ejemplo, un contenido menor o igual que el 10 % con respecto al contenido total de sólidos de la película de revestimiento con conversión química) y, por lo tanto, no hay riesgo de que la película de revestimiento con conversión química según la presente realización ya no sea una película de revestimiento inorgánica.

40 Es importante que, en la película de revestimiento con conversión química sin cromato, inorgánica, según la presente realización, los repelentes de agua ya mencionados se ajusten de manera que el ángulo de contacto del agua en la superficie de la película de revestimiento con conversión química sea mayor o igual que 50 grados.

45 Para ser específico, en el caso en que la película de revestimiento con conversión química contenga principalmente uno o más de: un agente de acoplamiento de silano y un polímero de condensación de un agente de acoplamiento de silano, puesto que esos componentes tienen cada uno un enlace C-H, puede obtenerse fácilmente un ángulo de contacto del agua relativamente alto sin añadir un repelente del agua, pero es más preferido añadir un repelente del agua. El repelente del agua que tiene que añadirse en este caso es uno o más de: cera de poliolefina, una resina a base de silicio y una resina a base de flúor, y se prefiere que el repelente del agua tenga que añadirse en una cantidad mayor o igual que el 0.1 % con respecto al contenido de sólidos total.

55 Además, en el caso en que la película de revestimiento con conversión química consista principalmente en uno o más de: sílice, silicato, ácido fosfórico y fosfato, puesto que es generalmente difícil obtener el ángulo de contacto del agua predeterminado a menos que se añada un repelente del agua, es deseable añadir un repelente del agua. El repelente del agua que se tiene que añadir en este caso es uno o más de: cera de poliolefina, una resina a base de silicio y una resina a base de flúor, y se prefiere que el repelente del agua se añada en una cantidad mayor o igual que el 1 % con respecto al contenido total de sólidos.

La cantidad de deposición de la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, según la presente realización por superficie es preferiblemente de 0.1 g/m<sup>2</sup> a 2 g/m<sup>2</sup>, y más preferiblemente de 0.3 g/m<sup>2</sup> a 1 g/m<sup>2</sup>.

En el caso en que la cantidad de deposición de la película de revestimiento por conversión química por superficie sea menor que 0.1 g/m<sup>2</sup>, la resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada puede disminuir, y en el caso en que la cantidad de deposición de la película de revestimiento por conversión química por superficie exceda de 2 g/m<sup>2</sup>, el coste aumenta y la soldabilidad puede deteriorarse dependiendo de la condición de soldadura. El método para medir la cantidad de deposición de la película de revestimiento por conversión química por superficie no está limitado en particular. La medición puede realizarse por un método de medición conocido y puede realizarse por un método gravimétrico o un método de fluorescencia de rayos X, por ejemplo. El método gravimétrico usado, aquí, es un método que implica medir un peso de una muestra cuyo área esté definida, formándose después la película de revestimiento por conversión química, y determinándose una cantidad de deposición a partir de la diferencia con un peso del producto. Además, el método de fluorescencia de rayos X es un método que implica la creación de una curva de calibrado por adelantado con una muestra de cantidad conocida de deposición mediante el método gravimétrico o similar y calculando una cantidad de deposición a partir de la intensidad de fluorescencia de rayos X de una muestra de interés.

Aquí, la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, según la presente realización puede formarse por un método conocido. Por ejemplo, el método implica preparar un líquido de aplicación que contenga componentes predeterminados descritos anteriormente y aplicar el líquido de aplicación preparado sobre la capa recubierta con aleación Zn-Ni por un método conocido tal como aplicador espiral de capas y aplicador con rodillos. Después, la película aplicada obtenida puede calentarse y secarse a una temperatura de calentamiento predeterminada.

Considerando una grieta en la capa recubierta con aleación Zn-Ni según la presente realización, se describirá a continuación una realización más preferida.

La presencia de la grieta puede confirmarse embebiendo una muestra de una resina, realizando pulido vertical de la sección transversal y observando una sección transversal usando SEM. En este caso, observando un campo visual de 100 μm a un aumento de aproximadamente 1000 veces, es más preferido que el número de grietas partiendo de la capa superficial de la capa recubierta y alcanzando el metal de base sea mayor o igual que 5 y menor o igual que 50. En el caso en que el número de grietas es pequeño, por ejemplo, en el caso en que el número de grietas en el campo visual de 100 μm es menor que 5, la resistencia a la corrosión del combustible tiende a disminuir. Por otra parte, en el caso en que el número de grietas es demasiado grande, por ejemplo, en el caso en que el número de grietas en el campo visual de 100 μm excede de 50, la resistencia general a la corrosión tal como la resistencia a la corrosión con respecto a un entorno de salmuera tiende a disminuir. En la capa recubierta con aleación Zn-Ni según la presente realización, el número de grietas en el campo visual de 100 μm es más preferiblemente mayor o igual que 10 y menor o igual que 40.

Por otra parte, en el caso en que se observen grietas en el método ya mencionado y una grieta que tenga la anchura de apertura mayor entre las grietas partiendo de la capa superficial de la capa recubierta y alcanzando el metal de base se observa a aproximadamente un aumento de 10 000 veces para determinar la anchura máxima, la anchura máxima obtenida es deseablemente menor que 0.5 μm. En el caso en que la anchura máxima de la grieta es mayor o igual que 0.5 μm, la resistencia general a la corrosión tal como la resistencia a la corrosión con respecto a un entorno de salmuera tiende a disminuir.

Para obtener la mejor resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada, es importante tener en cuenta la relación entre el número de grietas y el ángulo de contacto del agua en la superficie de la película de revestimiento. Para ser específico, en el caso en que el número de grietas es pequeño, es importante que el ángulo de contacto del agua se mantenga mayor y, por otra parte, en el caso en que el número de grietas es grande, puede obtenerse la resistencia satisfactoria a la corrosión del combustible en un ángulo de contacto del agua de un rango relativamente amplio. Como resultado de conducir una investigación detallada, que sea específica, la mejor resistencia a la corrosión con respecto a una gasolina deteriorada puede obtenerse si el número X de grietas (en un campo de 100 μm) y el ángulo de contacto del agua Y (grado(s)) en la superficie de la película de revestimiento satisface la siguiente relación de la expresión (I).

$$Y \geq -0,18X + 56,5 \quad (I)$$

Con referencia a la fig. 1, se describirá la relación mostrada en la expresión (I). Como se muestra en la figura 1, en el caso en que el número X de grietas es pequeño, durante el tratamiento de la lámina de acero, se genera un gran número de nuevas grietas (grietas recién generadas debido al tratamiento) en la capa recubierta con aleación Zn-Ni, y van acompañadas por el daño a la capa recubierta con aleación Zn-Ni, también se daña la película de recubrimiento por conversión química sin cromato, inorgánica. Por lo tanto, para obtener una resistencia a la corrosión del combustible satisfactoria, es necesario que el ángulo Y de contacto del agua en la superficie de la película de revestimiento sea alta.

Por otra parte, en el caso en que el número X de grietas sea grande, durante el tratamiento de la lámina de acero, las grietas preexistentes reducen la tensión y, por lo tanto, es improbable que se generen nuevas grietas. Por lo tanto, la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, apenas se daña y la reducción de la resistencia a la corrosión del combustible es pequeña. Además, en el caso en que la película de revestimiento por

conversión química sin cromato, inorgánica, se forme de manera que se cubran las superficies internas de las grietas, la superficie específica de la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, aumenta y la resistencia a la corrosión del combustible aumenta más. Se supone que la razón para ello es que, puesto que la superficie específica de la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, aumenta al aumentar el número X de grietas, el efecto de proteger la capa recubierta y el metal de base frente a factores de corrosión en un combustible, en particular factores de la corrosión hidrófilos, aumenta, incluso con una película de revestimiento que tenga un ángulo Y de contacto relativamente pequeño.

Para obtener las mejores características en la resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada y resistencia general a la corrosión tal como resistencia a la corrosión con respecto a un entorno de salmuera, es aconsejable satisfacer la expresión (I), para hacer el número de grietas partiendo de la capa de superficie recubierta y alcanzando el metal de base mayor o igual que 5 y menor que 50 (en el campo visual de 100  $\mu\text{m}$ ), y hacer que la anchura máxima de la grieta sea menor que 0.5  $\mu\text{m}$ .

La cantidad de deposición de la capa recubierta con aleación Zn-Ni según la presente realización es preferiblemente de 5  $\text{g}/\text{m}^2$  a 40  $\text{g}/\text{m}^2$  por superficie. En el caso en que la cantidad de deposición de la capa recubierta con aleación Zn-Ni por superficie es menor que 5  $\text{g}/\text{m}^2$ , la resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada tiende a ser insuficiente. Además, en el caso en que la cantidad de deposición de la capa recubierta con aleación Zn-Ni por superficie excede de 40  $\text{g}/\text{m}^2$ , aunque se imparte resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada, pero es desventajoso en términos de coste, por lo tanto no se prefiere. Obsérvese que, desde el punto de vista de una propiedad de revestimiento, la cantidad de deposición de la capa recubierta con aleación Zn-Ni por superficie es preferiblemente de 0.01  $\text{g}/\text{m}^2$  a 0.5  $\text{g}/\text{m}^2$ . Obsérvese que el contenido de Ni en la capa recubierta con aleación Zn-Ni no está limitado en particular, y es preferiblemente del 9 % al 14 % en masa el rango en que la resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada llega a ser satisfactorio. Además, la capa recubierta con aleación Zn-Ni puede contener un tercer componente conocido, por ejemplo, metales como Fe, Co, Sn y Cr, y debajo de la capa recubierta con aleación Zn-Ni puede tener recubrimiento previo de Fe y Ni, por ejemplo.

Obsérvese que la cantidad de deposición de la capa recubierta con aleación Zn-Ni por superficie puede controlarse por una cantidad de electricidad (cantidad de *coulombs*) en el caso de usar un método de galvanizado, por ejemplo, y también puede medirse después. El método de medición de la cantidad de deposición de la capa recubierta con aleación Zn-Ni por superficie no está limitado en particular y la medición puede realizarse por un método de medición conocido, por ejemplo, por un método gravimétrico o un método de fluorescencia de rayos X. El método gravimétrico usado, aquí, es un método que implica medir un peso de una muestra recubierta cuyo área está definida, disolviendo solo la capa recubierta en ácido clorhídrico y determinando la cantidad de deposición a partir de la diferencia con un peso después de la disolución. Además, el método de fluorescencia por rayos X es un método que implica crear por adelantado una curva de calibrado con una muestra de cantidad de deposición conocida mediante el método gravimétrico o similar y calculando una cantidad de deposición a partir de la intensidad de fluorescencia de rayos X de una muestra de interés.

El método para formar una grieta en la capa recubierta con aleación Zn-Ni según la presente realización no está limitado y se usa preferiblemente el tratamiento en una disolución acuosa ácida después del recubrimiento. En particular, en el caso en que la capa recubierta con aleación Zn-Ni se forme realizando galvanizado en una disolución de recubrimiento ácida, se usa apropiadamente un método que implica cortar la electricidad después del recubrimiento y sumergir el resultado en una disolución de recubrimiento en estado sin electricidad. El número de grietas y la anchura máxima pueden ajustarse por la concentración de un baño de tratamiento, la temperatura o el tiempo de tratamiento. En el caso en que se lleve a cabo tratamiento usando un baño de recubrimiento ácido, el número de grietas tiene una alta dependencia, en particular, de la temperatura y cuanto mayor sea la temperatura más tenderá a aumentar el número. Por otra parte, la anchura de la grieta depende mucho del tiempo y en el caso en el que se intente suprimir la anchura de la grieta, el tiempo para el tratamiento debe ser breve. En el caso en que se realiza el tratamiento a alta temperatura durante un periodo de tiempo breve, el número de grietas es grande y la anchura de la grieta no es demasiado grande. Por otra parte, en el caso en que el tratamiento se realiza a baja temperatura durante un periodo de tiempo prolongado, el número de grietas no es demasiado grande, pero la anchura de la grieta tiende a aumentar.

La configuración de la presente invención descrita anteriormente se refiere a la superficie que tiene que ser la superficie interna del depósito de combustible, en que la resistencia a la corrosión del combustible llega a ser un problema. La superficie que tiene que ser la superficie externa del depósito de combustible puede tomarse de la reivindicación 1.

### Ejemplos

A continuación, se describirá más específicamente la lámina de acero para un depósito de combustible según la presente invención con referencia a los ejemplos y los ejemplos comparativos. Obsérvese que los ejemplos mostrados a continuación son simplemente ejemplos de la lámina de acero para un depósito de combustible según la presente invención y la lámina de acero para un depósito de combustible según la presente invención no está limitada a los siguientes ejemplos.

<Experimento 1>

(Ejemplos 1 a 28 y ejemplos comparativos 1 y 2)

5 Se usó una lámina de acero con contenido de carbono extrabajo como lámina original, se usó un baño de recubrimiento ácido de ácido sulfúrico, se realizó galvanizado, y se formó una capa recubierta con aleación Zn-Ni cuya cantidad de deposición por superficie fue  $20 \text{ g/m}^2$  y que contenía el 10 % en masa de Ni. Se mantuvo el resultado en el baño de recubrimiento durante tres segundos en estado sin electricidad y se formó una grieta en la capa recubierta predeterminada. Obsérvese que el baño de recubrimiento ácido de ácido sulfúrico que se usó era un baño a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  que contenía 200 g/l de sulfato de cinc heptahidratado, 380 g/l de sulfato de níquel hexahidratado, 80 g/l de sulfato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico. Después de eso, se formó cada película de recubrimiento por conversión química sin cromato con diferentes composiciones mostradas en la tabla 1 en una cantidad predeterminada sobre la capa recubierta con aleación Zn-Ni obtenida. La película de revestimiento por conversión química sin cromato se formó por aplicación usando un aplicador espiral de capas y secando con horno de secado con aire caliente (temperatura última de la lámina:  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Obsérvese que la cantidad de deposición de la película de revestimiento con conversión química sin cromato se midió por el método de fluorescencia de rayos X descrito anteriormente.

15 [Tabla 1]

Tabla 1

		Concentración de contenido en sólidos (% en masa)																				
		m1	m2	m3	m4	m5	m6	m7	m8	m9	m10	m11	m12	m13	m14	m15	m16	m17	m18	m19	m20	y1
Agente de acoplamiento de silano*1	4.7	3.7	3.1	4	4.5	4.5	4.2	4.7		2								1	3		3	2
Oligómero de agente de acoplamiento de silano*2	88	85	62	75	85	85.5	87	87	85	80	80						4	5		20	80	26
Silice									3.9	5							80	80	80	70	5	
Silicato de litio								5									10				1	
Ácido fosfórico	5	4	3.5	4.3	4.8	5	4.9					60	59	58.2	57	54	40					
Fosfato primario de aluminio																						
Fosfato de amonio											1										1	1
Ácido fosfónico*3																						
Hexafluorotitanato de amonio	2	1	1.4	1.7	1.7	2	1.9	2.3	2	2	30	3	4	2.91	2.85	2.7	30		2			
Oxycarbonato de circonio																						
Acetilacetato de vanadilo											5	5	4	4.85	4.75	4.5	5	2	5	3	5	1
Molibdato de amonio											1						2	4	2	2	3	
Ácido tungstico												2	2	1.94	1.9	1.8	1				1	
Resina de uretano*4																						
Resina ionómero*5		5																				65
Cera de polietileno	0.3	0.3		5	4	3	2	1	0.1	3			1	3	5	10	5	5	3	5		5
Resina a base de fluor*6													1									
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Aquí, los números en la tabla 1 representan lo siguiente:

\*1: 3-glicidoxipropil trimetoxisilano

\*2: polímero de condensación de 3-glicidoxipropil trimetoxisilano y 3-aminopropil-trietoxisilano en una relación 3 : 2 (peso molecular de aproximadamente 3000)

5 \*3: ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1'-difosfónico

\*4: resina de uretano a base de éster

\*5: resina ionómero neutralizada con sodio

\*6: copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalquil vinil éter

(Ejemplo comparativo 3)

10 Se realizó la preparación de la misma manera como se describió anteriormente, excepto que no se formó la película de revestimiento por conversión química.

(Ejemplos comparativos 4 a 7)

15 Se realizó cada preparación de la misma manera como se describió anteriormente, excepto que el tratamiento de inmersión en un baño de recubrimiento en estado sin electricidad después del recubrimiento con aleación Zn-Ni no se realizó.

(Ejemplo comparativo 8)

Se realizó la preparación de la misma manera como se describió anteriormente, excepto que se usó electrogalvanizado en vez de recubrimiento con aleación Zn-Ni.

[Observación sobre capa recubierta y grieta]

20 Se embebió cada una de las muestras preparadas en resina, se realizó pulido vertical de la sección transversal y se observó la sección transversal usando SEM. Se observó un campo visual de 100  $\mu\text{m}$  a un aumento de 1000 veces y se contó el número de grietas partiendo de la capa superficial de la capa recubierta y alcanzando el metal de base. Además, una grieta que tenía la anchura de abertura más grande entre las grietas que partían de la capa superficial de la capa recubierta y que alcanzaban el metal de base en el campo visual se observó usando SEM a un aumento de aproximadamente 10 000 veces para medir la anchura máxima.

25 de aproximadamente 10 000 veces para medir la anchura máxima.

[Ángulo de contacto del agua]

Se usó un medidor del ángulo de contacto (DM-901 fabricado por Kyowa Interface Science Co., Ltd), se añadieron gota a gota 3  $\mu\text{l}$  de agua de intercambio iónico en una atmósfera de 25 °C y se midió un ángulo de contacto estático después de 60 segundos.

30 [Resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada]

35 Se moldeó cada muestra preparada en forma de cilindro con un diámetro interno de 50 mm y una profundidad de 35 mm, que imita a un depósito de combustible. Después de retirar el aceite por tratamiento de eliminación de grasa, se practicó un desperfecto que llegaba hasta el metal de base mediante un cúter en la base de la superficie interior (que imita a un desperfecto ocasionado por trabajo de presión). Después, se confinó el líquido de ensayo que imitaba la gasolina deteriorada (gasolina que contenía 100 ppm de ácido fórmico, 300 ppm de ácido acético, 100 ppm de iones cloruro, capacidad del 1.0 % de agua) y se mantuvo a 40 °C durante dos meses. Después de eso, se eliminó el óxido, se midió la reducción máxima en el espesor de la lámina (mm) debido a la corrosión.

40 En la tabla 2 se muestran los resultados de la evaluación para cada muestra de un estado de capa recubierta y grieta, un tipo de película de revestimiento por conversión química que se usó, una cantidad de deposición de una conversión química, un ángulo de contacto del agua y resistencia a la corrosión con respecto a la gasolina deteriorada. Obsérvese que, en la tabla 2, los resultados de la evaluación de la resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada pueden determinarse como satisfactorios en el caso en que la máxima reducción en espesor de la lámina fue menor que 0.05 mm.

45

Tabla 2

	Capa recubierta con aleación Zn-Ni		Película de revestimiento tratada por conversión química			Resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada (mm)	Observaciones	
	Número de grietas	Anchura máxima (µm)	Tipo de película de revestimiento con conversión química	Cantidad de deposición (g/m <sup>2</sup> )	Ángulo de contacto del agua (grados)			
Ejemplo	1	12	0.3	m1	0.7	53	0.01	
	2	12	0.3	m2	0.7	57	0	
	3	12	0.3	m3	0.7	60	0.01	
	4	12	0.3	m4	0.7	71	0	
	5	12	0.3	m5	0.7	70	0	
	6	12	0.3	m6	0.7	68	0	
	7	12	0.3	m7	0.7	64	0	
	8	12	0.3	m8	0.7	59	0	
	9	12	0.3	m9	0.7	50	0.04	
	10	12	0.3	m10	0.7	69	0	
	11	12	0.3	m12	0.7	59	0	
	12	12	0.3	m13	0.7	55	0	
	13	12	0.3	m14	0.7	56	0	
	14	12	0.3	m15	0.7	58	0	
	15	12	0.3	m16	0.7	61	0	
	16	12	0.3	m17	0.7	62	0	
	17	12	0.3	m18	0.7	63	0	
	18	12	0.3	m19	0.7	60	0	
	19	12	0.3	m20	0.7	91	0	
	20	12	0.3	m1	0.5	53	0.01	
	21	12	0.3	m1	1	53	0	
	22	12	0.3	m1	1.5	53	0	
	23	12	0.3	m5	0.3	70	0	
	24	12	0.3	m5	1.2	70	0	
	25	12	0.3	m5	2	70	0	
	26	12	0.3	m16	0.4	61	0	
	27	12	0.3	m16	0.9	61	0	
	28	12	0.3	m16	1.8	61	0	
Ejemplo comparativo	1	12	0.3	m11	0.7	20	0.2	
	2	12	0.3	y1	0.7	78	0.17	Película de revestimiento sin cromato orgánica
	3	12	0.3	ninguno	-	5	0.36	
	4	0	-	m1	0.7	53	0.1	
	5	0	-	m5	0.7	70	0.09	
	6	0	-	m11	0.7	20	0.14	
	7	0	-	y1	0.7	78	0.09	Película de revestimiento sin cromato orgánica
	8	-	-	m5	0.7	69	0.19	Electro galvanizado

5 Como es evidente a partir de la tabla 2, puesto que en el ejemplo comparativo 1 se presentaba un pequeño ángulo de contacto del agua y estuvo fuera del rango de la presente invención, la resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada fue escasa. En el ejemplo comparativo 2 se presentaba un ángulo de contacto del agua grande, pero la película de revestimiento era orgánica, que estaba fuera del rango de la presente invención, y por lo tanto, la resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada fue escasa. En cada uno de, el ejemplo comparativo 4 y el ejemplo comparativo 5, aunque el ángulo de contacto del agua estaba dentro del rango de la presente invención, la capa recubierta no presentó grietas y por lo tanto, la resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada fue escasa.

10 Comparando el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 6 entre sí, se encontró que, en películas de revestimiento que tenían cada una un ángulo de contacto del agua pequeño que estaba fuera del rango de la presente invención, la resistencia a la corrosión empeoró con la formación de la capa recubierta y grietas. De la misma manera, comparando el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo comparativo 7 entre sí, se encontró que, en películas de revestimiento orgánicas que estaban fuera del rango de la presente invención, la resistencia a la corrosión empeoró con la formación de la capa recubierta y grietas.

15 Como anteriormente, se encontró que en los ejemplos de la presente invención teniendo cada uno una combinación que satisfacía todo, la capa de recubrimiento y grietas, la película de recubrimiento inorgánica y el ángulo de contacto del agua podían obtener características satisfactorias.

<Experimento 2>

20 (Ejemplos 29 a 81)

25 Se usó una lámina de acero con contenido de carbono extrabajo como lámina original, se usó un baño de recubrimiento ácido de ácido sulfúrico, se realizó galvanizado, y se formó una capa recubierta con aleación Zn-Ni cuya cantidad de deposición por superficie fue 20 g/m<sup>2</sup> y que contenía el 10 % en masa de Ni. Se formó una grieta en la capa recubierta predeterminada variando la temperatura y el tiempo durante la inmersión en el baño de recubrimiento en el estado sin electricidad. El baño de recubrimiento que se usó fue el mismo que el baño de recubrimiento usado en el experimento 1 y se varió la temperatura entre 50 °C y 60 °C y se varió el tiempo de inmersión entre 1 y 5 segundos. Después de eso, cada película de recubrimiento por conversión química sin cromato con diferentes composiciones mostradas en la tabla 1 se formó en una cantidad predeterminada de la misma manera que en el experimento 1. Además, la cantidad de deposición de la película de revestimiento por conversión química sin cromato se midió por el método de fluorescencia de rayos X descrito anteriormente.

30 Las evaluaciones se realizaron de la misma manera que en el experimento 1, excepto que en este experimento, se evaluó adicionalmente la resistencia a la corrosión del SST (acero inoxidable, en inglés).

[Resistencia a la corrosión del SST]

35 Se selló la superficie de atrás y un borde de cada una de las muestras preparadas y se realizó un ensayo de pulverización de sal en JISZ2371 durante 72 horas para medir la aparición de óxido blanco en una proporción del área (%).

40 En la tabla 3 se muestran los resultados de la evaluación para cada muestra en estado de capa recubierta y grietas, un tipo de película de revestimiento por conversión química que se usó, una cantidad de deposición de una conversión química, un ángulo de contacto del agua, resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada y resistencia a la corrosión del SST. Obsérvese que puede determinarse que los resultados de la evaluación de la resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada son satisfactorios en el caso en que la reducción máxima en el espesor de la lámina fue menor que 0.05 mm. Además, puede determinarse que la resistencia a la corrosión del SST es satisfactoria en el caso en que la tasa de aparición de óxido blanco sea menor que el 5 %.

Tabla 3

	Capa recubierta con aleación Zn-Ni		Película de revestimiento tratada por conversión química			Expresión de satisfacción (I)	Resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada (mm)	Resistencia a la corrosión del SST (%)	
	Número de grietas	Anchura máxima (µm)	Tipo de película de revestimiento con conversión química	Cantidad de deposición (g/m <sup>2</sup> )	Ángulo de contacto del agua (grados)				
	29	5	0.2	m1	0.8	53	No	0.02	0
	30	5	0.2	m5	0.8	70	Sí	0	0
	31	5	0.2	m6	0.8	68	Sí	0	0
	32	5	0.2	m7	0.8	64	Sí	0	0
	33	5	0.2	m8	0.8	59	Sí	0	0
	34	5	0.2	m9	0.8	50	No	0.04	0
	35	5	0.2	m13	0.8	55	No	0.01	0
	36	5	0.2	m14	0.8	56	Sí	0	0
	37	5	0.2	m17	0.8	62	Sí	0	0
	38	50	0.4	m1	0.8	53	Sí	0	0.5
	39	50	0.4	m5	0.8	70	Sí	0	0
	40	50	0.4	m6	0.8	68	Sí	0	0
	41	50	0.4	m7	0.8	64	Sí	0	0
	42	50	0.4	m8	0.8	59	Sí	0	0
	43	50	0.4	m9	0.8	50	Sí	0	0.5
	44	50	0.4	m13	0.8	55	Sí	0	0
	45	50	0.4	m14	0.8	56	Sí	0	0
	46	50	0.4	m17	0.8	62	Sí	0	0
	47	38	0.4	m1	0.8	53	Sí	0	0
	48	38	0.4	m5	0.8	70	Sí	0	0
	49	38	0.4	m6	0.8	68	Sí	0	0
Ejemplo	50	38	0.4	m7	0.8	64	Sí	0	0
	51	38	0.4	m8	0.8	59	Sí	0	0
	52	38	0.4	m9	0.8	50	Sí	0	0
	53	38	0.4	m13	0.8	55	Sí	0	0
	54	38	0.4	m14	0.8	56	Sí	0	0
	55	38	0.4	m17	0.8	62	Sí	0	0
	56	15	0.3	m1	0.8	53	No	0.01	0
	57	15	0.3	m5	0.8	70	Sí	0	0
	58	15	0.3	m6	0.8	68	Sí	0	0
	59	15	0.3	m7	0.8	64	Sí	0	0
	60	15	0.3	m8	0.8	59	Sí	0	0
	61	15	0.3	m9	0.8	50	No	0.03	0
	62	15	0.3	m13	0.8	55	Sí	0	0
	63	15	0.3	m14	0.8	56	Sí	0	0
	64	15	0.3	m17	0.8	62	Sí	0	0
	65	29	0.3	m1	0.8	53	Sí	0	0
	66	29	0.3	m5	0.8	70	Sí	0	0

	67	29	0.3	m6	0.8	68	Sí	0	0
	68	29	0.3	m7	0.8	64	Sí	0	0
	69	29	0.3	m8	0.8	59	Sí	0	0
	70	29	0.3	m9	0.8	50	No	0.02	0
	71	29	0.3	m13	0.8	55	Sí	0	0
	72	29	0.3	m14	0.8	56	Sí	0	0
	73	29	0.3	m17	0.8	62	Sí	0	0
	74	30	0.5	m1	0.8	53	Sí	0	4
	75	30	0.5	m5	0.8	70	Sí	0	2
	76	30	0.5	m6	0.8	68	Sí	0	2
	77	30	0.5	m7	0.8	64	Sí	0	2
	78	40	0.7	m1	0.8	53	Sí	0	4.5
	79	40	0.7	m5	0.8	70	Sí	0	2
	80	40	0.7	m6	0.8	68	Sí	0	3
	81	40	0.7	m7	0.8	64	Sí	0	3

Como es evidente a partir de la tabla 3, en los ejemplos de la presente invención se muestran características satisfactorias.

5 En particular, considerando la resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada, cada ejemplo que satisface la expresión (I) presentó una reducción en el espesor de la lámina de cero en el ensayo de resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada, que presentó una resistencia a la corrosión excelente en particular con respecto a gasolina deteriorada. Además, cada ejemplo con una anchura de grietas menor que 0.5  $\mu\text{m}$  presentó una tasa de aparición de óxido blanco en la resistencia a la corrosión del SST menor que el 1 %, que presentó excelente resistencia a la corrosión del SST. En particular, en el caso en que la anchura de la grieta fue menor que 0.5  $\mu\text{m}$  y el número de grietas fue menor que 50, la tasa de aparición de óxido blanco en la resistencia a la corrosión del SST fue cero en cualquier condición, que fue particularmente excelente.

10 Como se describió anteriormente, cada ejemplo que satisface la expresión (I), en que se presenta un número de grietas mayor o igual que 5 y menor que 50, y se presenta una anchura de grieta menor que 0.5  $\mu\text{m}$ , fue excelente en particular en la resistencia a la corrosión con respecto a gasolina deteriorada y la resistencia a la corrosión del SST.

15 <Experimento 3>

(Ejemplos 82 a 89)

20 Cada una de las superficies que es superficie interna del depósito de combustible se preparó de la misma manera que en el ejemplo 1, pero se varió cada superficie que era superficie externa del depósito de combustible. En el ejemplo 82, no se proporcionó la superficie externa con una película de recubrimiento. En cada ejemplo 83 y 84, el recubrimiento en la superficie que es la superficie externa se eliminó completamente por molienda con cepillo. Después, en el ejemplo 83, se aplicó una película de revestimiento predeterminada. En cada ejemplo 85 a 89, en la superficie externa de la que se eliminó completamente el recubrimiento por el método anterior, se depositaron cantidades predeterminadas de Zn y Ni de nuevo por galvanizado.

Se llevó a cabo la evaluación del rendimiento como sigue.

25 (Propiedad de revestimiento)

30 Se evaluó la propiedad de revestimiento de la superficie que es la superficie exterior de un depósito de combustible. De la misma manera que la superficie externa ordinaria del depósito de combustible para un automóvil o una motocicleta, se realizó un tratamiento de prerrevestimiento (tratamiento con fosfato de cinc) y electrodeposición y se evaluó el aspecto externo por observación visual. Se evaluó el ejemplo de un nivel aceptable como «satisfactorio» y se evaluó el ejemplo de uniformemente fino de manera destacable como «excelente».

(Propiedad de revestimiento después de almacenamiento)

35 A la muestra preparada se aplicó aceite resistente al óxido (NOX-RUST 530, fabricado por Parker Industries, Inc.) de manera extremadamente ligera (aproximadamente 0.1 g/m<sup>2</sup>) y después se llevó el resultado de manera que la superficie que era la superficie interna y la superficie que era la superficie externa se pusieran en contacto entre sí de manera que pareciera un serpiente. Usando una muestra después de almacenada en un entorno a 50 °C y el 98 % de humedad relativa durante un mes, se realizó el mismo revestimiento que en la evaluación de la propiedad de revestimiento y se realizó la evaluación usando el mismo criterio.

(Soldabilidad)

Las superficies que eran las superficies internas de los depósitos de combustible se pusieron juntas y se realizó soldadura de juntas. Se puede obtener un rango de corriente en el que se determinó una perla apropiada cambiando la corriente de soldadura. Las condiciones son como sigue:

- 5
  - Electrodo: un electrodo con forma de disco hecho de aleación Cu-Cr, en que una sección transversal en la parte central tenía un radio de 15 mm y una anchura de 4.5 mm y una sección transversal en la parte del extremo tenía un radio de 4 mm y una anchura de 8 mm.
  - Método de soldadura: apilamiento de dos láminas, soldadura de juntas de recubrimiento
  - Presión de soldadura: 400 kgf (obsérvese que 1 kgf es aproximadamente 9.8 N)
- 10
  - Tiempo de soldadura: 2/50 s encendido, 1/50 s apagado
  - Enfriamiento: parte interna enfriada con agua y parte externa enfriada con agua
  - Velocidad de soldadura: 2.5 m/min

15 Los resultados se muestran en la tabla 4. Como es evidente a partir de la tabla 4, en cada uno de los ejemplos de la presente invención se muestran características satisfactorias. También se encontró que la propiedad de revestimiento, la propiedad de revestimiento después almacenamiento y la soldabilidad de la lámina de acero mejoraba en particular en el caso en que la cantidad de deposición total de Zn y Ni fue de 0.01 g/m<sup>2</sup> a 0.5 g/m<sup>2</sup> (ejemplos 85 a 88).

Tabla 4

	Cantidad de deposición sobre el lado de la superficie externa		Película de revestimiento sobre el lado de la superficie externa			Rendimiento de la superficie externa		Soldabilidad
	Zn	Ni	Tipo	Cantidad de deposición	Ángulo de contacto del agua	Propiedad de revestimiento	Propiedad de revestimiento después de almacenamiento	
Ejemplo 82	18	2	-	-	Menor que 5	Satisfactoria	Satisfactoria	3.0 kA
Ejemplo 83	0	0	m1	0.7	53	Satisfactoria	Satisfactoria	3.5 kA
Ejemplo 84	0	0	-	-	10	Satisfactoria	Satisfactoria	3.7 kA
Ejemplo 85	0.5	0	-	-	Menor que 5	Excelente	Excelente	3.7 kA
Ejemplo 86	0	0.1	-	-	Menor que 5	Excelente	Excelente	3.7 kA
Ejemplo 87	0.2	0.1	-	-	Menor que 5	Excelente	Excelente	3.7 kA
Ejemplo 88	0	0.01	-	-	Menor que 5	Excelente	Excelente	3.7 kA
Ejemplo 89	1.0	0	-	-	Menor que 5	Satisfactoria	Satisfactoria	3.7 kA

20 Los ejemplos preferidos de la presente invención se han descrito anteriormente, si bien la presente invención no se limita a los ejemplos anteriores. Un experto en la materia puede encontrar varias modificaciones y transformaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y debería entenderse que se encuentran naturalmente en el alcance técnico de la presente invención.

**Aplicabilidad industrial**

25 La presente invención es industrialmente útil, debido a que la presente invención puede proporcionar la lámina de acero para un depósito de combustible en un entorno en que existan varios combustibles, incluyendo los combustibles un combustible que contenga un ácido orgánico como gasolina deteriorada y un combustible que contenga gotas de agua condensada además de un ácido orgánico.

- La presente invención proporciona la lámina de acero con diferentes estados superficiales entre las superficies interna y externa, haciendo que la superficie que es la superficie externa del depósito de combustible sea un metal de base y haciendo que la superficie que es la superficie interna del depósito de combustible sea la película de revestimiento con conversión química sin cromato. Dicha lámina de acero según la presente invención tiene cada rendimiento necesario de la producción del depósito de combustible para el uso del depósito de combustible: (i) excelente trabajabilidad que es necesaria durante el tratamiento y la soldabilidad de la lámina de acero para hacer la lámina de
- 5 acero con forma de depósito; (ii) excelente propiedad de revestimiento que es necesaria durante el revestimiento del depósito tratado para mejorar la calidad visual del aspecto externo y (iii) excelente resistencia a la corrosión que es necesaria para el uso del depósito producido durante un tiempo prolongado.
- 10 La lámina de acero según la presente invención presenta también un efecto que no se consigue de manera convencional en que los estados de las superficies que son diferentes entre las superficies interna y externa interactúan entre sí y se pueden presentar además diferencias en los rendimientos entre las superficies interna y externa. Para que sea específico, puesto que se adsorbe un excedente del revestimiento (aceite) aplicado al metal de base en la superficie externa del depósito de combustible sobre la película de revestimiento con conversión química sin cromato
- 15 sobre la superficie interna del depósito de combustible, mejora la propiedad de revestimiento de la superficie externa.

**REIVINDICACIONES**

1. Una lámina de acero para un depósito de combustible, que comprende:

una capa recubierta con aleación Zn-Ni que se pone sobre una superficie de un metal de base y se forma sobre una superficie en donde la capa recubierta con aleación Zn-Ni contiene opcionalmente Fe, Co, Sn o Cr y

5 una película de recubrimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, que se pone sobre la capa recubierta con aleación Zn-Ni, en donde

la película de recubrimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, contiene uno o más de: un agente de acoplamiento de silano, un polímero de condensación de un agente de acoplamiento de silano, sílice, silicato, ácido fosfórico y fosfato y un compuesto de uno o más metales seleccionados de: Ti, Zr, V, Mo y W,

10 en donde

la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, opcionalmente contiene un repelente del agua, en donde

15 la capa recubierta con aleación Zn-Ni presenta grietas que parten de una interfase entre la capa recubierta con aleación Zn-Ni y la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, y que alcanza una interfase entre la capa recubierta con aleación Zn-Ni y el metal de base,

un ángulo de contacto del agua sobre una superficie de la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, es mayor o igual que 50 grados,

y una superficie opuesta a una superficie que no tiene capa recubierta con aleación Zn-Ni ni la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica,

20 en donde

un ángulo de contacto del agua sobre la superficie que no tiene la capa recubierta con aleación Zn-Ni y la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, es menor que 10 grados.

25 2. La lámina de acero para un depósito de combustible según la reivindicación 1, en donde la cantidad total de deposición de Zn o Ni en la superficie que no tiene la capa recubierta con aleación Zn-Ni y la película de revestimiento por conversión química sin cromato, inorgánica, es de 0.01 g/m<sup>2</sup> a 0.5 g/m<sup>2</sup>.

3. La lámina de acero para un depósito de combustible según la reivindicación 1 o 2, en donde el repelente del agua es uno o más de: cera de poliolefina, una resina a base de silicio y una resina a base de flúor.

30 4. La lámina de acero para un depósito de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en el caso en que se observa una sección transversal de la capa recubierta con aleación Zn-Ni, el número de grietas en un campo visual de 100 μm es mayor o igual que 5 y menor o igual que 50.

5. La lámina de acero para un depósito de combustible según la reivindicación 4, en donde el número X de grietas en un campo visual de 100 μm obtenido observando la sección transversal de la capa recubierta con aleación Zn-Ni y el ángulo Y de contacto del agua (grados) satisface una relación representada por la siguiente fórmula (I),

$$Y \geq -0,18X + 56,5 \quad (I)$$

35 6. La lámina de acero para un depósito de combustible según la reivindicación 5, en donde en el caso en que se observa una sección transversal de la capa recubierta con aleación Zn-Ni, el número de grietas en el campo visual de 100 μm es mayor o igual que 5 y menor que 50, y la máxima anchura de una grieta es menor que 0.5 μm.

FIG. 1

