(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 279 763**

(51) Int. Cl.:
C23C 22/36 (2006.01)
C23C 22/13 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **00950039 .8**
(86) Fecha de presentación : **08.08.2000**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1223233**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **17.07.2002**

(54) Título: **Lámina de acero recubierta de metal basado en zinc, tratada con fosfato, que tiene excelente conformabilidad y un método para su producción.**

(30) Prioridad: **09.08.1999 JP 11-225454**
17.08.1999 JP 11-230198

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2007

(73) Titular/es: **NIPPON STEEL CORPORATION**
6-3, 2-chome, Ote-machi
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004, JP

(72) Inventor/es: **Shindou, Hidetoshi;**
Isizuka, Kiyokazu;
Sanada, Keiichi;
Takahashi, Kazuo;
Yamada, Teruaki;
Ito, Daisuke y
Ooba, Shigekazu

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Lámina de acero recubierta de metal basado en zinc, tratada con fosfato, que tiene excelente conformabilidad y un método para su producción.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato, que tiene una excelente viabilidad práctica, adaptada para emplearse en vehículos, aplicaciones de uso doméstico, materiales de construcción y cosas similares.

Antecedentes de la técnica

Convencionalmente, es común que la lámina de acero recubierta de zinc adaptada para emplearse en vehículos, aplicaciones de uso doméstico, materiales de construcción y cosas similares, sea sometida a un tratamiento con fosfato, a un tratamiento con cromato, y a un tratamiento de recubrimiento orgánico adicional de modo que se mejore el valor añadido tal como la resistencia a la corrosión, la viabilidad práctica y cosas similares. En los últimos años se ha visto una tendencia en la cual, a causa de asuntos del medio ambiente, la lámina de acero tratada con cromato, en particular, está en desuso debido a la posibilidad de que contenga allí cromo hexavalente, y han aumentado las demandas de tratamiento con fosfato. Por otra parte, desde el punto de vista de la viabilidad práctica, ya que la lámina de acero galvanizada de aleación basada en Zn-Ni presenta excelentes propiedades, ésta se emplea mucho, sin embargo, el inconveniente surge porque los costes de producción son altos, ya que la galvanización de aleación incluye Ni. Por lo tanto, se han hecho intentos para mejorar el valor añadido realizando un tratamiento con fosfato en una lámina de acero recubierta de zinc por electricidad, en una lámina de acero recubierta de zinc por inmersión en caliente y en una lámina de acero recubierta de zinc por inmersión en caliente aleado, cada una de las cuales tiene bajos costes de producción.

Sin embargo, en el tratamiento con fosfato convencional para una lámina de acero recubierta de zinc por electricidad, para una lámina de acero recubierta de zinc por inmersión en caliente y para una lámina de acero recubierta de zinc por inmersión en caliente aleado, no se obtiene necesariamente una viabilidad práctica suficiente cuando se compara con una lámina de acero galvanizada de aleación basada en Zn-Ni. En particular, la viabilidad práctica no es suficiente cuando se emplea en la ejecución de un proceso de conformado en el cual la cantidad de flujo de entrada de lámina de acero se regula empleando una prensa de moldeado con control de velocidad de flujo de metal cuyo uso ha aumentado en los últimos años.

En contraste con esto, la Publicación Expuesta de Patente Japonesa nº. Hei 7-138764 describe una lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato de zinc que contiene al menos uno de Fe, Co, Ni, Ca, Mg, Mn, y semejantes y tiene un excelente rendimiento de prensa. Sin embargo, en esta tecnología tampoco se obtiene un rendimiento suficiente en el proceso de conformado de prensa de moldeado arriba citado.

El documento DE 2 049 350 describe un proceso para fosfatar metal de hierro y acero recubierto de zinc mediante tratamiento en una solución que contiene fosfato, zinc, cobalto o cobre o níquel, magnesio, nitruro y/o cloruro, y fluoruro.

El documento EP1 213 368, que es un documento de técnica anterior conforme a Art 54(3) EPC (Convenio de Patentes Europeas), describe una lámina de acero electrogalvanizada tratada con fosfato que tiene una película de fosfato que contiene al menos 2% de Mg, al menos 0,5% en total de Ni y/o Mn, y al menos 4% en total de Mg y Ni y/o Mn, constituida en una lámina de acero galvanizada de zinc o aleación de zinc.

El documento EP 1 067 212, que es un documento de técnica anterior conforme a Art 54(3) EPC (Convenio de Patentes Europeas), describe una lámina de acero galvanizada que tiene una capa de recubrimiento galvanizada provista de una capa de recubrimiento de fosfato de zinc encima, que contiene Mg en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10,0%, Ni en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% y Mn en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8%.

Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas arriba citados y proporcionar una lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato que tenga una excelente viabilidad práctica. Un objeto adicional es proporcionar una lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato que tenga unas excelentes resistencia a la corrosión y capacidad de soldadura.

A consecuencia de sus investigaciones sobre la mejora de la viabilidad práctica de la lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato, los presentes inventores observaron que la forma de los cristales de fosfato superficiales desempeña un papel extremadamente importante y de este modo realizaron la presente invención. Es decir, la presente invención proporciona una gran mejora en la viabilidad práctica del conformado en el proceso de prensa de moldeado con control de velocidad de flujo de metal por tener una forma en la que se emplean principalmente los cristales granulados.

La presente invención también proporciona una resistencia a la corrosión mejorada por el suministro de magnesio simultáneamente, el cual tiene una excelente resistencia a la corrosión con la capa de tratamiento de fosfato. Por otra parte, mediante el control de la cantidad de recubrimiento, es posible también mejorar la capacidad de soldadura.

El objeto citado arriba se puede lograr mediante las características definidas en las reivindicaciones.

No hay ninguna limitación particular en la lámina de acero recubierta de zinc empleada en la presente invención y se puede conseguir un excelente efecto de mejora de la viabilidad práctica cuando se emplea tanto un recubrimiento de zinc puro como un recubrimiento de aleación. Sin embargo, en vista de los costes de producción, son preferibles el recubrimiento de zinc por electricidad, el recubrimiento de zinc por inmersión en caliente y el recubrimiento de zinc por inmersión en caliente aleado y semejantes.

Salvo en lo tocante a la forma de los cristales del recubrimiento de fosfato formado en la parte superior del recubrimiento de zinc, no hay ninguna limitación particular, y generalmente ejemplos de esto pueden incluir un recubrimiento de fosfato de zinc formando lo que se conoce como cristales "hopeit", un recubrimiento de fosfato de zinc modificado por un elemento tal como Fe, Ni, Co, Mn, Mg, Ca, Cu y semejantes, y recubrimientos tratados con fosfato complejo en los que se lleva a cabo un tratamiento posterior sobre los recubrimientos de fosfato de zinc arriba citados.

Como se muestra en la Fig. 1, el recubrimiento tratado con fosfato convencional en la superficie de láminas de acero recubiertas de zinc se forma a partir de cristales de aguja con una longitud de varios μm, sin embargo, en la presente invención, es extremadamente importante que los cristales se constituyan con forma de cristal granulado.

La forma de los cristales se puede observar fácilmente mediante SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) de superficie. Específicamente, si la superficie de una lámina de acero (después del desengrase con disolvente si es un material recubierto de aceite) se observa mediante SEM (con un voltaje de aceleración de 15 kV, sin ninguna inclinación, y con una ampliación de 5000x), es posible distinguir fácilmente entre los cristales granulados y los cristales de aguja. En la presente invención es importante que estos cristales granulados constituyan la parte principal de los cristales. Un recubrimiento tratado con fosfato constituido principalmente por cristales granulados se muestra en la Fig. 2.

A fin de hacer una distinción aún más bien definida, es posible hacer una distinción empleando la proporción del eje mayor de los cristales al eje menor de los mismos. Si la proporción del eje mayor al eje menor está próxima a 1,0, esto significa que los cristales tienen una forma aproximadamente granulada. Específicamente, entre los cristales vistos cuando se fotografían mediante SEM (con una ampliación de 5000x) en un campo visual arbitrario, la proporción media se toma sobre todos los cristales mediante la medida del valor medio de aquellos cristales cuya proporción de longitud del eje mayor al eje menor está más próxima a 1,00 y de aquellos cristales cuya proporción de longitud del eje mayor al eje menor es la más grande.

Por ejemplo, las Figuras 3 y 4 muestran los resultados cuando los cristales mostrados en las Figuras 1 y 2 se delinean en vista plana.

En el caso de los cristales de aguja mostrados en la Fig. 1, se miden las proporciones del eje mayor al eje menor de todos los cristales en el campo visual, y se seleccionan aquéllos cuya proporción de longitud del eje mayor al eje menor está más próxima a 1,00 (la parte 3a de la Fig. 3) y aquéllos cuya proporción de longitud del eje mayor al eje menor es la más grande (la parte 3b de la Fig. 3), y se puede determinar la proporción media de los mismos.

Del mismo modo, en el caso de los cristales granulados mostrados en la Fig. 2, aquéllos cuya proporción de longitud del eje mayor al eje menor está más próxima a 1,00 se fijan como la parte 4a de la Fig. 4, y aquéllos cuya proporción de longitud del eje mayor al eje menor es la más grande se fijan como la parte 4b de la Fig. 4.

Si esta proporción media es 1,00 o más grande y 2,90 o menos, entonces, como se muestra en la Fig. 5, está claro que la capacidad de conformado con moldeados con control de velocidad de flujo de metal es excelente. Obsérvese que la capacidad de conformado con moldeados con control de velocidad de flujo de metal se evalúa por el número de veces que es posible el moldeado continuo durante un procesado continuo y sólo aquéllos que son capaces de 10 ó más procesados continuos son aceptables.

Los presentes inventores examinaron varios métodos para cambiar la forma de los cristales desde una forma de aguja a una forma granulada como se describe arriba, y también inventaron un método de producción para garantizar industrialmente y establemente cristales granulados.

Las soluciones de tratamiento de fosfato de zinc que se emplean normalmente contienen de 0,5 a 5 g/litro de un ion de Zn, de 5 a 50 g/litro de iones de ácido fosfórico, de 0,5 a 30 g/litro de iones de ácido nítrico, de 0,1 a 2,0 g/litro de iones fluoruro o de iones de fluoruro complejos en conversión de flúor, y donde es necesario de 0,1 a 5 g/litro de iones de Ni o semejantes. Normalmente, la lámina de acero recubierta de zinc se trata mediante un método de pulverizado

o mediante un método de inmersión con una temperatura de baño de 40 a 70ºC y un tiempo de reacción de 1 a 10 segundos a fin de que se deposite el recubrimiento de tratamiento basado en fosfato de zinc. Huelga decir que la forma de los cristales del recubrimiento producidos es una forma de aguja.

Los presentes inventores añadieron iones Mg a una solución de tratamiento de fosfato de zinc que emplea la solución de tratamiento normal citada arriba como base, y descubrieron que, si los iones Mg son al menos 10,25 g/l y los iones Zn son al menos 0,5 g/l, entonces se pueden producir cristales granulados estables que son la característica esencial de la presente invención.

En este caso, es particularmente importante que estén presentes 10,25 g/l o más de los iones Mg. Si la cantidad de iones Mg es menos que 10,25 g/l, no se forman cristales granulados. Si la cantidad de iones Zn es menos que 0,5 g/l, la velocidad de reacción es lenta y esto dificulta que se forme un recubrimiento.

La solución de tratamiento de fosfato de la presente invención se describirá ahora.

En la solución de tratamiento de fosfato empleada en la presente invención, no hay ninguna limitación particular en cuanto a la concentración de los iones de ácido fosfórico, los iones de ácido nítrico, y los iones fluoruro, no obstante, es suficiente si la solución de tratamiento de fosfato contiene de 5 a 50 g/l de iones de ácido fosfórico, al menos 0,5 g/l de iones de ácido nítrico, y de 0,1 a 2,0 g/l de iones fluoruro o iones fluoruro complejos en conversión de flúor.

En la presente invención, como se describe arriba, el factor más importante es que los iones Mg sean al menos 10,25 g/l y los iones Zn sean al menos 0,5 g/l.

Por otra parte, no hay ninguna limitación particular en cuanto a la fuente de suministro de los iones de ácido fosfórico, de los iones de ácido nítrico, de los iones zinc y de los iones magnesio, no obstante, se emplean ácido ortofosfórico, ácido nítrico, fosfato de zinc o nitrato de zinc y nitrato de magnesio, respectivamente.

Tampoco hay ninguna limitación particular en cuanto a la fuente de suministro de los iones fluoruro o iones fluoruro complejos, no obstante, se pueden emplear ácido fluorhídrico, ácido hidrofluosilícico, ácido hidrofluobórico y semejantes.

Tampoco hay ninguna limitación particular en cuanto a los iones metálicos, aparte de los iones Zn y Mg coexistentes, no obstante, se pueden incluir uno o más tipos de ion metálico seleccionados a partir de Fe, Ni, Co, Mn, Ca, Cu y semejantes. Esencialmente, es deseable que la cantidad no sea mayor que 5 g/litro debido a la reacción de competencia cuando se incorpora el Mg al Zn.

No hay ninguna limitación particular en cuanto al método de tratamiento de fosfato conforme a la presente invención, no obstante, es deseable que una lámina de acero recubierta de zinc sea sometida a un tratamiento de activación preliminar en una solución de tratamiento que incluya un coloide de titanio. Después de esto, es deseable que la solución de tratamiento de fosfato conforme a la presente invención se recubra empleando o un método de tratamiento de pulverizado o un método de tratamiento de inmersión a una temperatura de baño de 40 a 70ºC para un tiempo de tratamiento de 1 a 10 segundos.

Si la temperatura de baño es menos que 40ºC, hay una reactividad insuficiente y no se puede garantizar un peso de recubrimiento predeterminado. Si la temperatura de baño es mayor que 70ºC, el baño de tratamiento se deteriora fácilmente. Si el tiempo de procesado es menos que 1 segundo, es difícil formar el peso de recubrimiento predeterminado, mientras que si es más largo que 10 segundos es desfavorable en vista de los costes de producción.

Por otra parte, a consecuencia de aún otras investigaciones, se determinó que incluso si la cantidad de iones Zn contenida en la solución de tratamiento de fosfato es menos que 0,5 g/l o es 0 g/l, y si la cantidad de iones Mg es al menos 10 g/l y la cantidad de iones de ácido nítrico es al menos 40 g/l, se puede formar el recubrimiento de la presente invención.

Es decir, sin tener en cuenta si la concentración de iones Zn en la solución de tratamiento es baja, o si no hay iones Zn en la solución de tratamiento, haciendo que los iones de ácido nítrico coexistan en una gran cantidad, se aceleró la disolución de Zn en la galvanización, y se determinó que se podría formar el recubrimiento de fosfato.

Como se describe arriba, una característica principal de la presente invención es que se cambia la estructura de los cristales mediante la puesta en práctica de un tratamiento de fosfato sobre la lámina de acero recubierta de zinc, empleando una solución de tratamiento de fosfato en la cual los iones Mg son al menos 10,25 g/l y los iones Zn son al menos 0,5 g/l, o los iones Mg son al menos 10 g/l y los iones Zn son 0 ó más, y menos que 0,5 g/l, y los iones de ácido nítrico son al menos 40 g/l. No obstante, una característica adicional es que se aumenta la cantidad de Mg incorporada al recubrimiento de fosfato de zinc. A consecuencia de aún otra intensa investigación, se determinó que se logró una excelente resistencia a la corrosión mediante la cantidad de Mg incorporada al recubrimiento de fosfato de zinc. Es decir, se determinó que si el contenido del Mg incluido en el recubrimiento de fosfato es 10 mg/m^2 o más, entonces la resistencia a la corrosión es excelente. Como ejemplo, cuando la concentración de iones Zn es 1 g/l y la concentración

de iones Mg es 30 g/l, entonces la cantidad de Mg en el recubrimiento en una cantidad de recubrimiento de fosfato de zinc de 1,6 g/m^2 es 60 mg/m^2.

Por otra parte, a fin de obtener una buena capacidad de soldadura por puntos, se determinó que la cantidad de recubrimiento se debería controlar en 0,5 a 3,0 g/m^2. Si la cantidad de recubrimiento es menos que 0,5 g/m^2, aumenta el área de contacto directo entre el recubrimiento de zinc y los electrodos (Cu-Cr) y la ejecución del punteado continuo se deteriora porque el Zn y el Cu forman una aleación. Si, no obstante, la cantidad es mayor que 3,0 g/m^2, la resistencia eléctrica del recubrimiento de fosfato de la presente invención es por sí misma demasiado grande y la ejecución del punteado continuo se deteriora porque se genera una descarga de superficie durante la soldadura.

La lámina de acero conforme a la presente invención tiene una excelente resistencia a la corrosión en este estado, no obstante, es deseable que se aplique aceite de prevención de óxido para la prevención de óxido intermedio.

Por otra parte, a fin de mejorar más la resistencia a la corrosión, se examinó un método en el cual una solución acuosa de fosfato de magnesio pesado se recubrió y secó en la capa superior del recubrimiento tratado con fosfato de zinc preparado mediante el método citado arriba. Como consecuencia, se descubrió también que, si la cantidad de recubrimiento proporcionado es 0,5 g/m^2 o menos, los cristales mantienen una forma granulada y la viabilidad práctica con moldeados con control de velocidad de flujo de metal es excelente.

Aunque el mecanismo es confuso, el fosfato de magnesio pesado recubierto está relacionado con la estructura cristalina del recubrimiento tratado con fosfato de zinc, y se piensa que se desarrolla a lo largo de la superficie estable de la estructura cristalina de su capa inferior. Si la cantidad de recubrimiento excede 0,5 g/m^2, la viabilidad práctica se deteriora porque no se forman los cristales granulados, sino que se forman cristales de aguja.

En el recubrimiento tratado con fosfato complejo conforme a la presente invención, si la cantidad de recubrimiento total del recubrimiento tratado con fosfato de zinc y del fosfato de magnesio pesado aplicado varía de 0,5 a 3,0 g/m^2, entonces se puede obtener una buena capacidad de soldadura por puntos.

Por otra parte, es deseable que la lámina de acero complejo conforme a la presente invención esté recubierta con un aceite de prevención de óxido para la prevención de óxido intermedio.

Los presentes inventores predijeron además a partir del cambio en la forma de los cristales que había algún cambio en la estructura de los cristales, y estudiaron un método de cuantificar esto sencillamente empleando difracción de rayos X. Como consecuencia, resultante de su investigación en la relación entre la medida del patrón de difracción de rayos X y la viabilidad práctica del conformado en el proceso de prensa de moldeado con control de velocidad de flujo de metal, descubrieron que, en la medida del patrón de difracción de rayos X empleando rayos X característicos de rayo α CuK, hay una fuerte correlación en el recubrimiento tratado con fosfato entre la viabilidad práctica del conformado en el proceso de prensa de moldeado con control de velocidad de flujo de metal y la proporción de intensidad (Ia/Ib) del valor de intensidad máximo (Ia) del pico máximo cuando 2θ no es menos que 9,540º y no más que 9,800º al valor de intensidad máximo (Ib) del pico máximo cuando 2θ no es menos que 19,200º y no más que 19,660º, y así lograron la presente invención. Es decir, como se indica mediante el diagrama de la relación entre la ejecución del conformado en el proceso de prensa de moldeado con control de velocidad de flujo de metal y la proporción de intensidad (Ia/Ib) mostrado en la Fig. 6, si el recubrimiento tratado con fosfato tiene una estructura cristalina en la cual la proporción de intensidad (Ia/Ib) no es menos que 3,0, entonces hay una viabilidad práctica sumamente excelente en la ejecución del conformado de prensa de moldeado con control de velocidad de flujo de metal. Como referencia, los resultados de una medida de patrón de difracción de rayos X para un producto conforme a la presente invención empleando rayos X característicos de rayo α CuK se muestran en la Fig. 7. La proporción de intensidad (Ia/Ib) mostrada en la Fig. 7 es 9,9. Obsérvese que en la medida de patrón en la Fig. 8, la proporción de intensidad (Ia/Ib) fue 2,6.

El mecanismo responsable de que la viabilidad práctica del conformado en el proceso de prensa de moldeado con control de velocidad de flujo de metal cambie cuando cambia la proporción de intensidad no está claro, no obstante, se piensa que la simetría en los cristales monoclínicos originales empeora cuando cambia la estructura cristalina para formar varios picos. Es extremadamente difícil, industrialmente, crear cristales individuales y luego especificar la estructura cristalina de cada uno, no obstante, la presente invención tiene una ventaja adicional en que, dentro de los límites de este margen, la viabilidad práctica es excelente y es posible determinar fácilmente la ejecución del producto aun cuando haya una pluralidad de estructuras cristalinas.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una fotografía de SEM (5000x) de cristales de aguja del Ejemplo Comparativo.

La Fig. 2 es una fotografía de SEM (5000x) de cristales granulares del Ejemplo.

La Fig. 3 es una vista típica de cristales de fosfato proyectada desde la superficie de la Fig. 1, en donde la parte a, indicada por las líneas diagonales, es un cristal cuya proporción del eje mayor al eje menor está más próxima a 1,00, mientras que la parte b, indicada por las líneas diagonales, es un cristal cuya proporción del eje mayor al eje menor es la más grande.

La Fig. 4 es una vista típica de cristales de fosfato proyectada desde la superficie de la Fig. 2, en donde la parte a, indicada por las líneas diagonales, es un cristal cuya proporción del eje mayor al eje menor está más próxima a 1,00, mientras que la parte b, indicada por las líneas diagonales, es un cristal cuya proporción del eje mayor al eje menor es la más grande.

La Fig. 5 es un diagrama relacional que muestra la relación entre la capacidad de conformado con moldeados con control de velocidad de flujo de metal y la proporción media eje mayor/eje menor.

La Fig. 6 es un diagrama relacional que muestra la relación entre la proporción de intensidad (Ia/Ib) y la capacidad de conformado con moldeados con control de velocidad de flujo de metal.

La Fig. 7 es una gráfica de patrón de difracción de rayos X (XRD) del Ejemplo 9.

La Fig. 8 es una gráfica de patrón de difracción de rayos X (XRD) del Ejemplo Comparativo 10.

Mejor realización para esta invención

Ejemplos

Más abajo se dan ejemplos de la presente invención, no obstante, la presente invención no está limitada por estos ejemplos.

1. *Ajuste del material de ensayo de muestra*

Materiales; se empleó una lámina de acero recubierta con zinc eléctricamente (30 g por m^2 por un lado) que tenía un espesor de 0,7 mm y un r (valor de Lankford) de 1,9.

2. *Tratamiento de activación de superficie*

Después de que se desgrasó el material (es decir, la lámina de acero recubierta de zinc), se empleó un agente de tratamiento comercial basado en coloide de titanio (PL-ZN fabricado por Nihon Parkerizing Co., LTD.) para realizar un tratamiento preliminar. Luego se llevaron a cabo varios tratamientos con fosfato de zinc y entonces el material se lavó y se secó.

3-1. *Método 1 de tratamiento con fosfato de zinc*

• *Base A de solución de tratamiento (Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 2)*

Se empleó un baño A de tratamiento con fosfato (5 g/l de iones de ácido fosfórico, 1 g/l de iones de Zn, 2 g/l de iones de Ni, 0,5 g/l de iones de Mg, 0,15 g/l de flúor y 1 g/l de iones de ácido nítrico) como la solución de tratamiento base. La temperatura del baño de tratamiento se fijó en 60ºC y el tratamiento con fosfato se realizó mediante un tratamiento de pulverizado. Luego el material se lavó y se secó (Ejemplo Comparativo 1).

Se añadió nitrato de magnesio en cantidades de ion metálico de 5,0, 10 y 30 g/l al baño A de tratamiento y se realizó el mismo tratamiento. A partir de entonces, se cambió el tiempo de tratamiento para formar los recubrimientos de fosfato de zinc con las cantidades de recubrimiento mostradas en la Tabla 1.

Como se muestra en la Tabla, cuando la concentración de los iones Mg en el baño es 5,5 (ejemplo comparativo 2), los cristales no son granulados y la viabilidad práctica no es satisfactoria. En este punto, ya que la concentración de los iones Mg en el baño, en este caso, es la suma de los 5,0 g/l de iones Mg añadidos a los 0,5 g/l de los iones Mg en el baño base, ésta es 5,5 g/l. Cuando se añadieron 10 y 30 g/l de iones Mg, se logró una excelente viabilidad práctica en todos los casos (Ejemplos 1 a 6). Por otra parte, los Ejemplos 2 y 4, en los que la cantidad de Mg en el recubrimiento fue grande, también tuvieron buena resistencia a la corrosión. Cuando la cantidad del recubrimiento es pequeña, como en el Ejemplo 1, la capacidad de soldadura se deteriora.

• *Base B de solución de tratamiento (Ejemplos 7 a 8 y Ejemplo Comparativo 3)*

Se empleó un baño B de tratamiento con fosfato (2,5 g/l de iones de ácido fosfórico, 0,5 g/l de iones de Zn, 1 g/l de iones de Ni, 0,25 g/l de iones de Mg, 0,1 g/l de flúor y 1 g/l de iones de ácido nítrico) como la solución de tratamiento base. La temperatura del baño de tratamiento se fijó en 60ºC y el tratamiento con fosfato se realizó mediante un tratamiento de pulverizado. Luego el material se lavó y se secó (Ejemplo Comparativo 3).

Se añadió nitrato de magnesio en cantidades de ion metálico de 10 y 30 g/l al baño B de tratamiento y se realizó el mismo tratamiento. A partir de entonces, se cambió el tiempo de tratamiento para formar los recubrimientos de fosfato de zinc mostrados en la Tabla 1 (Ejemplos 7 y 8).

La viabilidad práctica fue inferior en el Ejemplo comparativo, pero se logró una buena viabilidad práctica dentro del margen conforme a la presente invención.

• *Base C de solución de tratamiento (Ejemplo 9)*

Se empleó un baño C de tratamiento con fosfato que no contenía iones de Mg (10 g/l de iones de ácido fosfórico, 2,0 g/l de iones de Zn, 5 g/l de iones de Ni, 0,2 g/l de flúor y 1 g/l de iones de ácido nítrico) como la solución de tratamiento. Se añadió nitrato de magnesio en una cantidad de ion metálico de 30 g/l y la temperatura del baño de tratamiento se fijó en 60ºC. El tratamiento con fosfato se realizó luego mediante un tratamiento de pulverizado. Luego el material se lavó y se secó (Ejemplo 9). Se logró una buena viabilidad práctica dentro del margen conforme a la presente invención.

• *Base D de solución de tratamiento (Ejemplo 10)*

Se empleó un baño D de tratamiento con fosfato que no contenía iones de Mg (20 g/l de iones de ácido fosfórico, 4,0 g/l de iones de Zn, 1 g/l de iones de Ni, 0,2 g/l de flúor y 1 g/l de iones de ácido nítrico) como la solución de tratamiento. Se añadió nitrato de magnesio en una cantidad de ion metálico de 60 g/l y la temperatura del baño de tratamiento se fijó en 60ºC. El tratamiento con fosfato se realizó luego mediante un tratamiento de pulverizado. Luego el material se lavó y se secó (Ejemplo 10). Se logró una buena viabilidad práctica dentro del margen conforme a la presente invención.

• *Base E de solución de tratamiento (Ejemplo 11 y Ejemplos Comparativos 4 y 5)*

Se empleó un baño E de tratamiento con fosfato que no contenía iones de Mg ni de Ni (10 g/l de iones de ácido fosfórico, 2,0 g/l de iones de Zn, 0,2 g/l de flúor y 1 g/l de iones de ácido nítrico) como la solución de tratamiento base. La temperatura del baño de tratamiento se fijó en 60ºC y el tratamiento con fosfato se realizó mediante un tratamiento de pulverizado. Luego el material se lavó y se secó (Ejemplos Comparativos 4 y 5).

Se añadió nitrato de magnesio en una cantidad de ion metálico de 30 g/l al baño E de tratamiento y luego se realizó el mismo tratamiento. A partir de entonces, se formó un recubrimiento de fosfato de zinc (Ejemplo 11). La viabilidad práctica fue inferior en el Ejemplo comparativo, pero se logró una buena viabilidad práctica dentro del margen conforme a la presente invención.

• *Base F de solución de tratamiento (Ejemplo 12 y Ejemplo Comparativo 6)*

Se añadió Co a la solución A de tratamiento base antes citada para preparar el baño F de tratamiento con fosfato (5 g/l de iones de ácido fosfórico, 1,0 g/l de iones de Zn, 2 g/l de iones de Ni, 0,5 g/l de iones de Mg, 2 g/l de iones de Co, 0,15 g/l de flúor y 1 g/l de iones de ácido nítrico). La temperatura del baño de tratamiento se fijó en 60ºC y el tratamiento con fosfato se realizó mediante un tratamiento de pulverizado. Luego el material se lavó y se secó (Ejemplo Comparativo 6).

Se añadió nitrato de magnesio en una cantidad de ion metálico de 30 g/l al baño F de tratamiento y luego se realizó el mismo tratamiento. A partir de entonces, se formó un recubrimiento de fosfato de zinc de 1,6 g/m^2. La viabilidad práctica fue inferior en el Ejemplo Comparativo, pero se logró una buena viabilidad práctica dentro del margen conforme a la presente invención.

Como se muestra en la Tabla 1, en contraste con la excelente viabilidad práctica obtenida con buena capacidad de conformado con moldeados con control de velocidad de flujo de metal en los Ejemplos de la presente invención, los Ejemplos Comparativos, los cuales están fuera del margen de la presente invención, mostraron un deterioro extraordinario en la viabilidad práctica.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1 (Ejemplos)

	Nº	Condiciones de baño de tratamiento			Inspección de Recubrimiento				Resultados de Evaluación		
		Composición del baño base	Conc. de ion total (g/l)		Cantidad de recubrimiento g/m^2	Cantidad de Mg mg/m^2	Forma del cristal		Viabilidad práctica	Resistencia a la corrosión	Capacidad de soldadura
			Zn	Mg			Proporción media	Ia/Ib			
Ejemplos	1	A	1	10,5	0,4	9	2,1	6,5	Aprobación	Fallo	Fallo
	2	A	1	10,5	1,0	22	1,5	8,0	Aprobación	Aprobación	Aprobación
	3	A	1	30,5	0,2	2	1,3	9,0	Aprobación	Fallo	Fallo
	4	A	1	30,5	0,6	19	1,9	7,8	Aprobación	Aprobación	Aprobación
	5	A	1	30,5	1,0	38	1,9	7,4	Aprobación	Aprobación	Aprobación
	6	A	1	30,5	1,6	60	1,5	6,8	Aprobación	Aprobación	Aprobación
	7	B	0,5	10,25	0,5	9	2,0	6,5	Aprobación	Fallo	Aprobación
	8	B	0,5	30,25	0,3	14	1,5	7,0	Aprobación	Aprobación	Fallo
	9	C	2	30,0	1,8	60	1,3	9,9	Aprobación	Aprobación	Aprobación
	10	D	4	60,0	1,8	54	1,2	10	Aprobación	Aprobación	Aprobación
	11	E	2	30,0	1,8	41	2,0	6,8	Aprobación	Aprobación	Aprobación
	12	F	1	30,5	1,6	60	1,5	6,8	Aprobación	Aprobación	Aprobación
Ejemplos Comparativos	1	A	1	0,5	0,8	2	3,2	1,6	Fallo	Fallo	Aprobación
	2	A	1	5,5	1,5	12	3,2	1,8	Fallo	Aprobación	Aprobación
	3	B	0,5	0,25	1,5	4	3,2	1,7	Fallo	Fallo	Aprobación
	4	E	2	0	2,5	0	6,1	1,4	Fallo	Fallo	Aprobación
	5	E	2	0	3,5	0	5,9	1,6	Fallo	Fallo	Fallo
	6	F	1	0,5	1,8	2	6,1	1,7	Fallo	Fallo	Aprobación

3-2. *Método 2 de tratamiento con fosfato de zinc*

Base G de solución de tratamiento (Ejemplos 13 y 14 y Ejemplos comparativos 7 y 8)

Se preparó un baño G de tratamiento con fosfato que no contenía iones de Mg ni de Zn (10 g/l de iones de ácido fosfórico, 0,2 g/l de flúor y 1 g/l de iones de ácido nítrico) como una solución de tratamiento base.

Se añadieron nitrato de zinc, nitrato de magnesio y ácido nítrico al baño G de tratamiento a fin de ajustar las concentraciones de iones de Zn, de iones de Mg y de iones de ácido nítrico mostradas en la Tabla 2. La temperatura del baño de tratamiento se fijó en 60ºC y el tratamiento con fosfato se realizó mediante un tratamiento de pulverizado. Luego el material se lavó y se secó. Obsérvese que el tiempo de tratamiento en los ejemplos se fijó en 2 segundos, mientras que el tiempo de tratamiento en los ejemplos comparativos se fijó en 10 segundos.

En los Ejemplos 13 y 14, es posible formar un recubrimiento cuando la solución contiene 10 g/l o más de iones Mg y 40 g/l o más de iones de ácido nítrico y cada uno se incluye dentro del margen de la presente invención.

No obstante, en los Ejemplos Comparativos 7 y 8, ya que no hay suficientes iones de Mg e iones de ácido nítrico, no se forma recubrimiento incluso con un tiempo de tratamiento de 10 segundos.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 2

	Nº	Condiciones de baño de tratamiento				Inspección de recubrimiento				Resultados de evaluación		
		Composición del baño base	Conc. de ion total (g/l)			Cantidad de recubrimiento g/m^2	Cantidad de Mg mg/m^2	Forma del cristal		Viabilidad práctica	Resistencia a la corrosión	Capacidad de soldadura
			Zn	Mg	NO_3			Proporción media	la/lb			
Ejemplos	13	G	1	10	40	0,3	6	2,8	7,6	Aprobación	Fallo	Fallo
	14	G	1	30	153	1,6	60	1,5	7,9	Aprobación	Aprobación	Aprobación
Ejemplos Comparativos	7	G	1	4	25	0	0	No mensurable	No mensurable	Fallo	Fallo	Fallo
	8	G	1	4	25	0	0	No mensurable	No mensurable	Fallo	Fallo	Fallo

3-3. *Método de preparación de recubrimiento tratado con fosfato complejo (Ejemplos 15 a 18 y Ejemplos Comparativos 9 a 11)*

Después de que se desgrasó el material (es decir, la lámina de acero recubierta de zinc), se empleó un agente de tratamiento comercial basado en coloide de titanio (PL - ZN fabricado por Nihon Parkerizing Co., LTD.) para realizar un tratamiento preliminar. A partir de entonces, empleando el mismo método que en los Ejemplos 4 y 6, se prepararon un material base a (0,6 g/m^2 de cantidad de recubrimiento) y un material base b (1,6 g/m^2 de cantidad de recubrimiento) sobre los que se formaron con antelación recubrimientos de fosfato de zinc.

También se preparó un material base c empleando el mismo método que en el Ejemplo Comparativo 1.

Empleando los materiales base a, b y c tratados con un recubrimiento de fosfato de zinc, se recubrió además una solución acuosa de fosfato de magnesio pesado (una solución acuosa al 50% de fosfato de Mg pesado fabricada por Yoneyama Chemical Industries Co., Ltd. diluida por un factor de 5) empleando un recubridor de rodillo y se secó de modo que la temperatura de la lámina alcanzó 110ºC. El número de rotaciones se controló tal que los pesos de los recubrimientos aplicados fueron los pesos de recubrimiento mostrados en la Tabla 3.

Como se muestra en la Tabla 3, en contraste con la excelente viabilidad práctica obtenida con buena capacidad de conformado con moldeados con control de velocidad de flujo de metal en los Ejemplos de la presente invención, los Ejemplos Comparativos, los cuales están fuera del margen de la presente invención, mostraron un deterioro extraordinario en la viabilidad práctica.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 3

	Nº	Material base tratado con fosfato de zinc			Cantidad de recubrimiento de fosfato de Mg pesado g/m^2	Inspección de recubrimiento				Resultados de evaluación		
		Símbolo	Proporción media	Cantidad de recubrimiento		Cantidad total de recubrimiento g/m^2	Cantidad de Mg mg/m^2	Forma del Cristal		Viabilidad práctica	Resistencia a la corrosión	Capacidad de soldadura
								Proporción media	Ia/Ib			
Ejemplos	15	a	1,9	0,6	0,2	0,8	39	2,1	7,4	Aprobación	Aprobación	Aprobación
	16	a	1,9	0,6	0,4	1,0	59	2,5	6,9	Aprobación	Aprobación	Aprobación
	17	a	1,9	0,6	0,5	1,1	69	2,9	6,8	Aprobación	Aprobación	Aprobación
	18	b	1,5	1,6	0,2	1,8	60	1,9	6,9	Aprobación	Aprobación	Aprobación
Ejemplos Comparativos	9	a	1,9	0,6	0,7	1,3	79	3,2	2,9	Fallo	Aprobación	Aprobación
	10	b	1,5	1,6	1,5	3,1	200	4,5	2,6	Fallo	Aprobación	Fallo
	11	c	3,2	0,8	0,4	1,2	47	3,4	2,0	Fallo	Aprobación	Aprobación

4. *Método de evaluación*

① *Medida de la proporción media de eje mayor a eje menor*

• Después de que se desgrasó cada uno de los materiales con disolvente (n - hexano), se midió la proporción media mediante ubicaciones arbitrarias de fotografía sobre la superficie de las láminas de acero (con un voltaje de aceleración de 15 kV y con una ampliación de 5000x) por SEM (JSM - 6400, fabricado por JEOL Ltd.).

• Usando las fotografías obtenidas de este modo, se midieron aquellos cristales que tenían una proporción de eje mayor a eje menor más próxima a 1,00 y aquellos cristales cuya proporción de eje mayor a eje menor fue la más grande, a partir de todos aquellos cristales dentro del campo de visión para los cuales fue posible una determinación en cuanto a la zona interfacial del grano del cristal.

• Finalmente, la proporción media se sacó de la media de los cristales cuya proporción de eje mayor a eje menor estaba más próxima a 1,00 y de los cristales cuya proporción de eje mayor a eje menor fue la más grande.

② *Medida de la proporción de intensidad Ia/Ib*

• Después de que se desgrasó cada uno de los materiales con disolvente (n - hexano), se midió un pedazo redondo de 40 mm empleando un XRD (difractor de rayos X) (RINT - 1500, fabricado por Rigaku Denki K.K.) bajo las siguientes condiciones.

Condiciones de medida de XRD

objeto: Cu (Kα) voltaje de tubo: 40 kV corriente de tubo: 200 mA

superficie medida: 5 mm x 12 mm

margen de ángulo de barrido de medida: de 5 a 40º

abertura de divergencia: 1º abertura receptora de luz: 0,6 mm

intervalo de barrido: 0,02º velocidad de barrido: 4º/minuto

contador: contador de centelleo

línea normal de superficie: perpendicular a la superficie de la placa de material

• El valor de intensidad más grande del pico máximo (Ia) (unidades en cps) en el cuál 2θ = no menos que 9,540º y no más que 9,800º y el valor de intensidad más grande del pico máximo (Ib) cuando 2θ = no menos que 19,200º y no más que 19,660º se obtuvieron a partir de los picos medidos.

Finalmente, se determinó la proporción de intensidad (Ia/Ib).

③ *Viabilidad práctica de flexión de moldeado en U con control de velocidad de flujo de metal*

Después de que se recortó un pedazo de muestra hasta un tamaño de 30 mm x 300 mm, se sumergió en un aceite detergente (RL55, fabricado por Idemitsu Industries Co., Ltd.) y se estiró con rodillo. Luego se llevó a cabo un proceso continuo de flexión de moldeado en U con control de velocidad de flujo de metal. Para el procesado se empleó una prensa de manivela de 60 toneladas. Las condiciones de procesado fueron BHF = 1 tonelada, altura de procesado = 40 mm, R del fondo del punzón de la parte de moldeado = 5 mm, R de molde de la parte de moldeado = 1 mm, R del fondo del punzón = 5 mm y velocidad de procesado = 25 spm. La evaluación se hizo evaluando el número de veces que fue posible el moldeado continuo, y se estimó el éxito por si fue o no posible 10 veces sin formación de grietas.

④ *Resistencia a la corrosión*

Después de que se recortó un pedazo de muestra hasta un tamaño de 150 mm x 70 mm, se selló el borde de la superficie recortada, y se llevó a cabo un examen de resistencia a la corrosión al descubierto empleando un aparato de ensayo de ciclo de corrosión (*las condiciones para esto se describirán luego). La evaluación se llevó a cabo midiendo la proporción del área superficial donde se produjo el óxido después de 5 ciclos empleando un analizador de imagen. Se estimó el éxito por si la proporción del área superficial donde se produjo el óxido fue o no menos que 1% después de 5 ciclos.

**Condiciones de ensayo de ciclo de corrosión*

Un ciclo que comprende:

pulverizado de agua salada (6 horas) → secado (3 horas) → mojadura (14 horas) → secado (1 hora),

se repitió, en condición de ensayo respectiva;

5% NaCl, 35ºC → 50ºC, 45% RH → 50ºC, 95% RH → 50ºC, 45% RH.

⑤ *Capacidad de soldadura*

Después de que se recortó un pedazo de muestra hasta un tamaño de 100 mm x 300 mm, se recubrió con aceite de prevención de óxido (Noxrust 530F60, fabricado por Parker Industries Co., Ltd.), y luego se midió bajo las siguientes condiciones (*descritas luego) empleando un ND 70-24, fabricado por Dengen Ltd. Se hizo una medida preliminar del valor de la corriente de generación de dispersión, y, a partir del valor de corriente de generación de dispersión, a un valor de corriente de no más que 0,3 kA, se examinó la ejecución del punteado continuo compuesto. Se estimó el éxito por un diámetro de pepita de no menos que 3,6 mm después de 500 punteados.

• *Condiciones de soldadura por puntos*

electrodo: electrodo (Cu-Cr) de tipo CF con un diámetro de punta de 5 mm

volumen de agua: 3 l/min presión aplicada: 200 kgf

secuencia: 60 ciclos de tiempo Sq., 1 ciclo de pendiente de elevación, 13 ciclos de tiempo de soldar, 2 ciclos de tiempo Ho.

método de punteado continuo compuesto:

aparato de ensayo (25 puntos) → intervalo de 10 segundos → lámina de acero conformada en frío (25 puntos) → intervalo de 10 segundos repetido para 500 punteados.

⑥ *Análisis de cantidad de recubrimiento y de cantidad de Mg en el recubrimiento*

1) La cantidad de recubrimiento tratado con fosfato de zinc se midió empleando el siguiente método.

• En primer lugar, empleando una balanza de precisión, se midió el peso de un pedazo de ensayo y el pedazo de ensayo luego se disolvió en ácido crómico al 5% a temperatura ambiente durante 5 minutos. Luego se lavó con agua, se secó, y se midió el peso del pedazo de ensayo. La cantidad del recubrimiento (g/m^2) se tomó como la diferencia en peso antes y después de la disolución dividido por el área superficial disuelta.

• A continuación, empleando la solución de ácido crómico empleada en la medida de peso del recubrimiento, se midió la cantidad de Mg adherido por unidad de área en el recubrimiento de ácido fosfórico mediante ICP (método de emisión de luz de plasma de acoplamiento inductivo).

2) La cantidad total de recubrimiento tratado con fosfato complejo se midió empleando el siguiente método.

• En primer lugar, se midió el peso de un pedazo de ensayo, que tenía un recubrimiento tratado con fosfato de zinc formado encima con antelación. Luego se recubrió fosfato de magnesio pesado encima y se secó y se midió el peso del pedazo de ensayo. La cantidad del incremento se tomó como la cantidad de recubrimiento de fosfato de magnesio pesado.

• A continuación, a fin de medir la cantidad total de recubrimiento de fosfato complejo total, se midió el peso del pedazo de ensayo y el pedazo de ensayo luego se disolvió durante 5 minutos a temperatura ambiente en ácido crómico al 5%. El pedazo de ensayo luego se lavó, se secó, y se midió el peso del pedazo de ensayo. La cantidad del recubrimiento (g/m^2) se tomó como la diferencia en peso antes y después de la disolución dividido por el área superficial disuelta.

• A continuación, empleando la solución de ácido crómico empleada en la medida de peso del recubrimiento, se midió la cantidad de Mg adherido por unidad de área en el recubrimiento de fosfato complejo mediante ICP (método de emisión de luz de plasma de acoplamiento inductivo).

Campo de aplicación industrial

Conforme a la presente invención, es posible obtener una lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato que tenga una excelente viabilidad práctica no lograda en la técnica anterior. La lámina de acero de la presente invención es fácil de producir y eficaz de costos y se puede aplicar preferiblemente para diversos usos, tal como en vehículos, aplicaciones de uso doméstico, materiales de construcción y cosas similares.

REIVINDICACIONES

1. Una lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato con una excelente viabilidad práctica, que tiene un recubrimiento de fosfato que comprende Mg y principalmente cristales granulados sobre una superficie de una lámina de acero recubierta de zinc y una capa de aceite de prevención de óxido dada sobre el recubrimiento de fosfato, en donde una proporción media de un eje mayor a un eje menor de los cristales en el recubrimiento de fosfato no es menos que 1,00 y no más que 2,90, en donde, la proporción media es un valor medio de aquel cristal cuya proporción de longitud del eje mayor al eje menor está más próxima a 1,00 y de aquel cristal cuya proporción de longitud del eje mayor al eje menor es la más grande de entre los cristales vistos cuando se toma una fotografía SEM (con una ampliación de 5000x).

2. La lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato conforme a la reivindicación 1, también con una excelente resistencia a la corrosión, en donde la cantidad del Mg contenido en el recubrimiento de fosfato no es menos que 10 mg/m^2.

3. La lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato conforme a la reivindicación 1 ó 2, también con una excelente capacidad de soldadura, en donde una cantidad adherida del recubrimiento de fosfato varía desde 0,5 g/m^2 hasta 3,0 g/m^2.

4. Un método para producir una lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato con unas excelentes viabilidad práctica y resistencia a la corrosión conforme a la reivindicación 1, en donde se realiza un tratamiento con fosfato sobre una lámina de acero recubierta de zinc empleando una solución de tratamiento de fosfato en la cual, entre los iones metálicos incluidos en la solución de tratamiento de fosfato, la cantidad de iones Mg es al menos 10,25 g/l y la cantidad de iones Zn es al menos 0,5 g/l, y la lámina de acero recubierta con fosfato se recubre con un aceite de prevención de óxido.

5. Un método para producir una lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato con unas excelentes viabilidad práctica y resistencia a la corrosión conforme a la reivindicación 1, en donde se realiza un tratamiento con fosfato sobre una lámina de acero recubierta de zinc empleando una solución de tratamiento de fosfato en la cual, entre los iones metálicos incluidos en la solución de tratamiento de fosfato, la cantidad de iones Mg es al menos 10 g/l y la cantidad de iones Zn es 0 ó más, y menos que 0,5 g/l, y la cantidad de iones de ácido nítrico incluidos en la solución de tratamiento de fosfato es al menos 40 g/l, y la lámina de acero recubierta con fosfato se recubre con un aceite de prevención de óxido.

6. Un método para producir una lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato con unas excelentes viabilidad práctica y resistencia a la corrosión, en donde, después del tratamiento con fosfato conforme a la reivindicación 4 ó 5, se forma un recubrimiento de fosfato de magnesio pesado sobre su superficie mediante recubrimiento y secado en una cantidad de recubrimiento de no más que 0,5 g/m^2.

7. Una lámina de acero recubierta de zinc tratada con fosfato con una excelente viabilidad práctica, que tiene un recubrimiento de fosfato sobre una superficie de la lámina de acero recubierta de zinc conforme a la reivindicación 1, estando **caracterizado** el recubrimiento de fosfato porque cuando se mide un patrón de difracción de rayos X empleando rayos X característicos de rayo α CuK, la proporción de intensidad (Ia/Ib) del valor de intensidad más grande del pico máximo (Ia), en el cual 2θ no es menos que 9,540º y no más que 9,800º, y del valor de intensidad más grande del pico máximo (Ib), en el cual 2θ no es menos que 19,200º y no más que 19,660º, no es menos que 3,0.

Fig. 1



Fig. 2

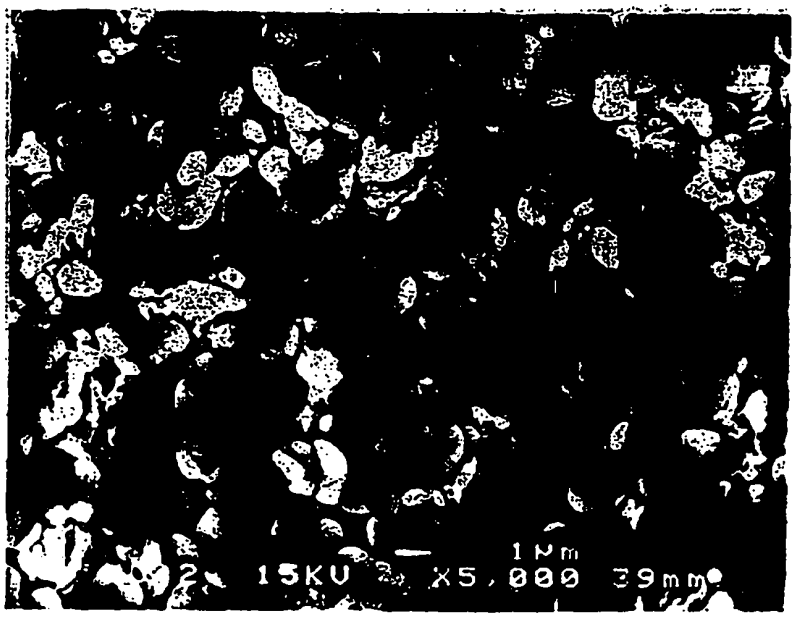


Fig.3

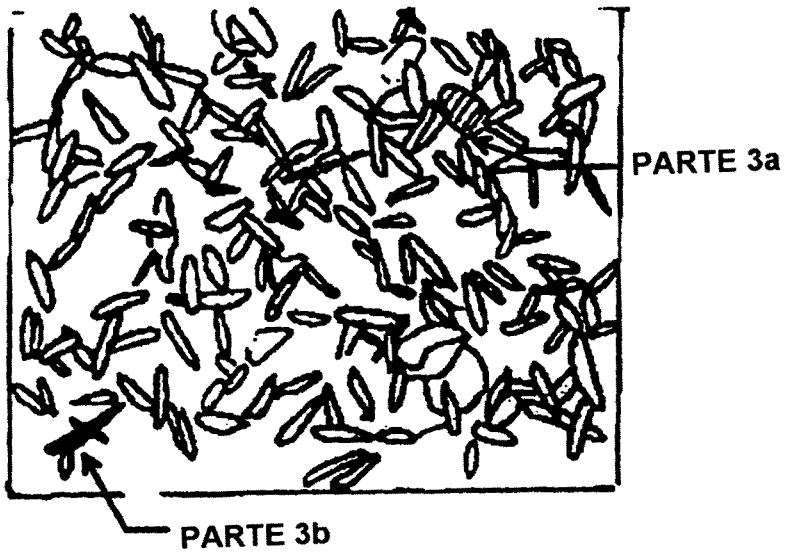


Fig.4

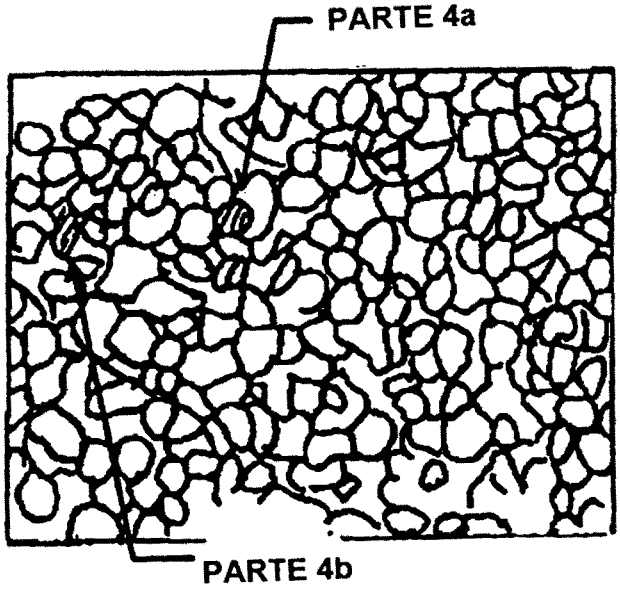


Fig.5

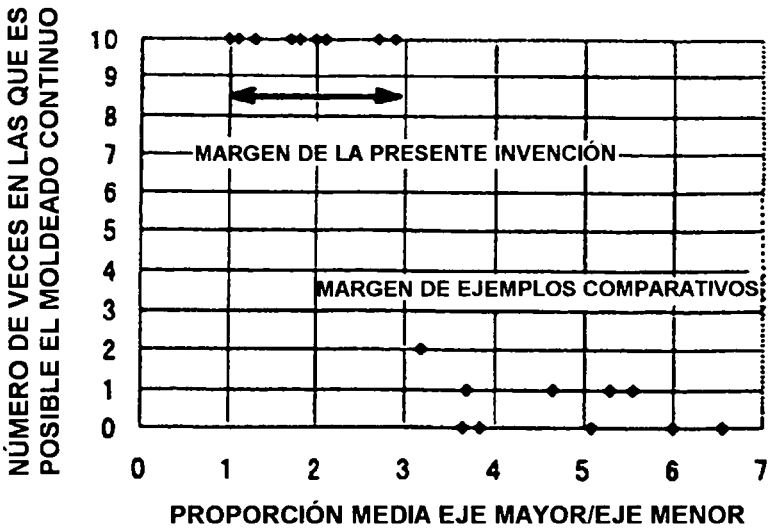

NÚMERO DE VECES EN LAS QUE ES POSIBLE EL MOLDEADO CONTINUO
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
MARGEN DE LA PRESENTE INVENCIÓN
MARGEN DE EJEMPLOS COMPARATIVOS
0
1
2
3
4
5
6
7
PROPORCIÓN MEDIA EJE MAYOR/EJE MENOR

Fig.6

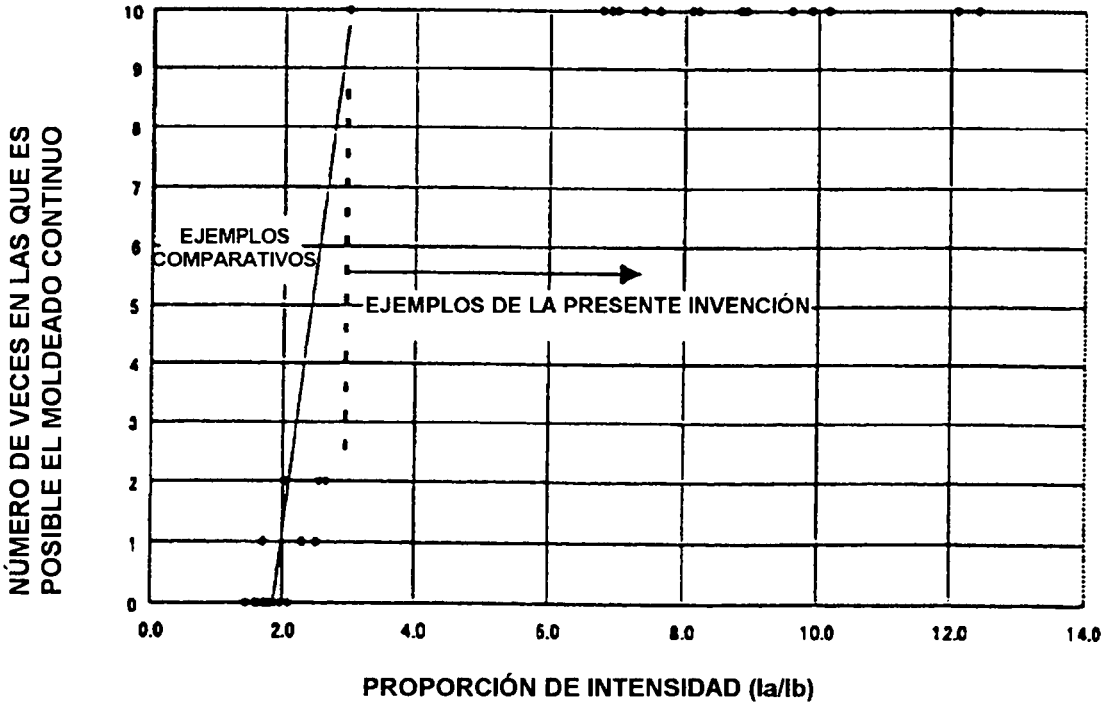

NÚMERO DE VECES EN LAS QUE ES POSIBLE EL MOLDEADO CONTINUO
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
EJEMPLOS COMPARATIVOS
EJEMPLOS DE LA PRESENTE INVENCIÓN
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
12.0
14.0
PROPORCIÓN DE INTENSIDAD (Ia/Ib)

Fig.7

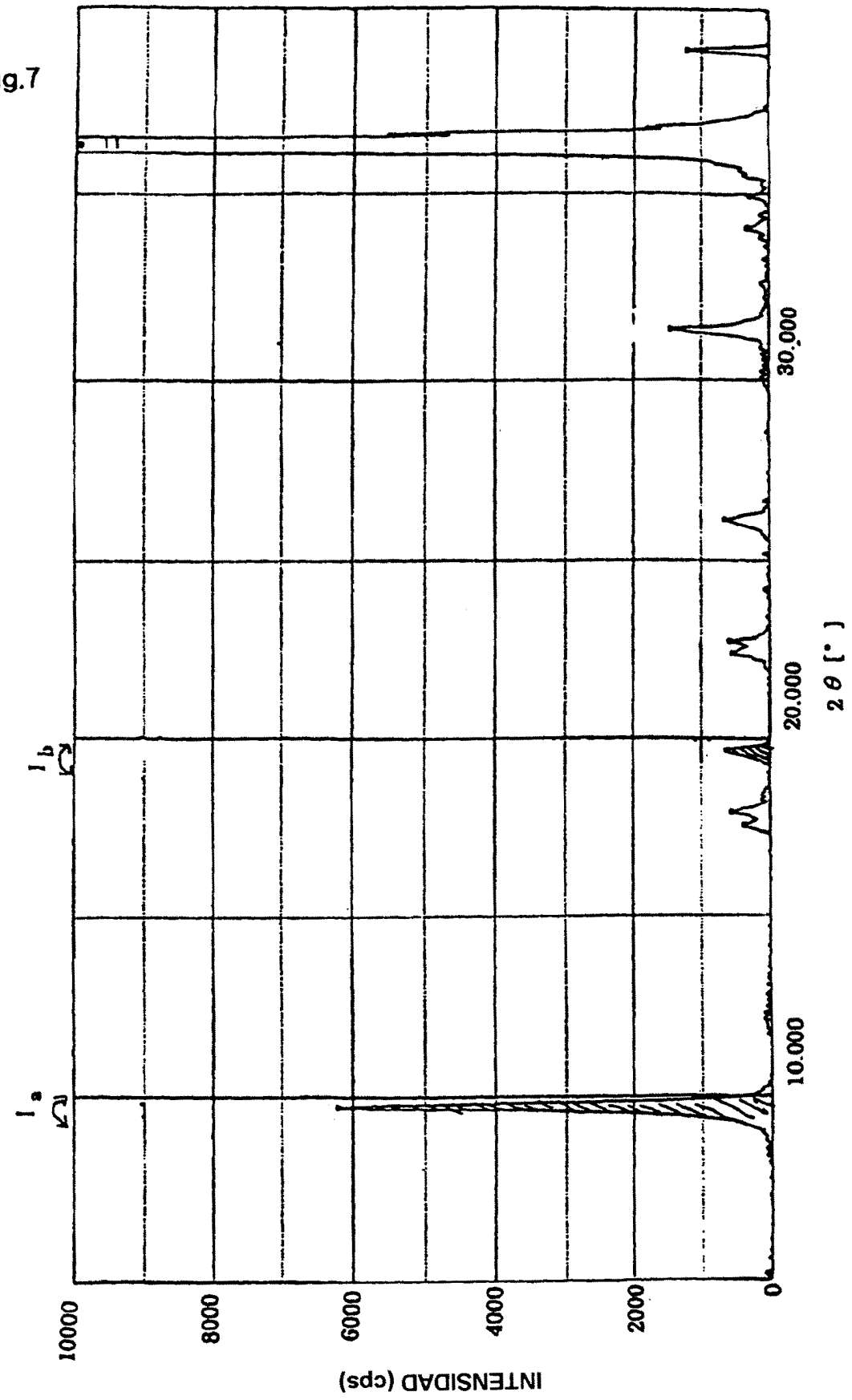
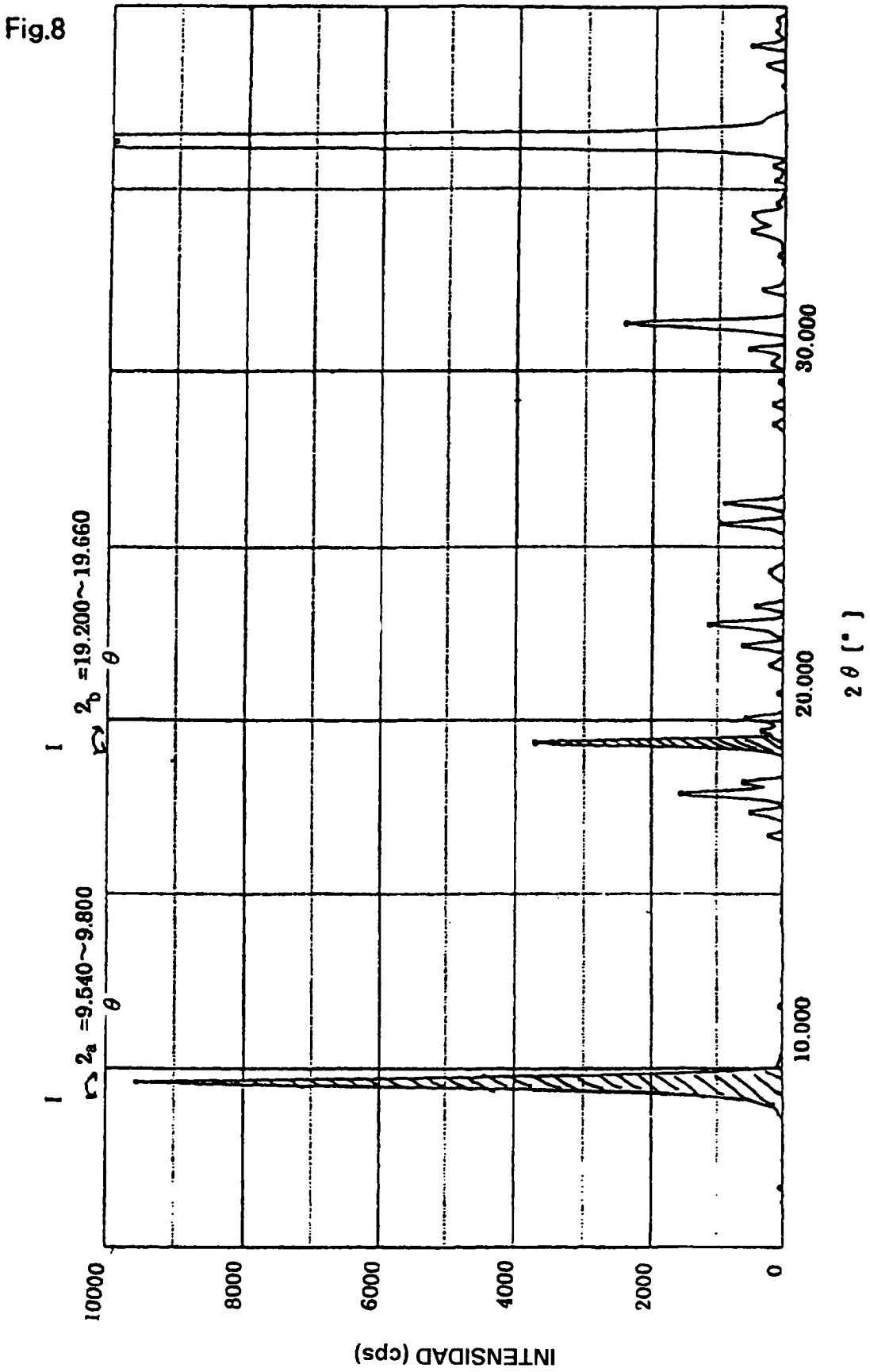

INTENSIDAD (cps)
10000
8000
6000
4000
2000
0
10.000
20.000
30.000
2 θ [°]
I a
I b

Fig.8


INTENSIDAD (cps)
10000
8000
6000
4000
2000
0
10.000
20.000
30.000
2θ [°]
2θa =9.540~9.800
2θb =19.200~19.660