

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 023**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 2/06</b>	(2006.01)	<b>C22C 1/02</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/12</b>	(2006.01)	<b>C22C 18/00</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/26</b>	(2006.01)	<b>C22C 18/04</b>	(2006.01)
<b>C23C 8/02</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/00</b>	(2006.01)
<b>C23C 8/16</b>	(2006.01)		
<b>C23C 8/18</b>	(2006.01)		
<b>C23C 28/00</b>	(2006.01)		
<b>B32B 15/01</b>	(2006.01)		
<b>B32B 15/095</b>	(2006.01)		
<b>B32B 9/00</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2013 PCT/JP2013/002717**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13161268**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2013 E 13782638 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2843082**

54 Título: **Procedimiento de producción de lámina de acero enchapada en negro, y procedimiento de producción de un artículo moldeado de lámina de acero enchapada en negro**

30 Prioridad:

**25.04.2012 JP 2012100449**  
**25.03.2013 JP 2013062233**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.06.2019**

73 Titular/es:

**NISSHIN STEEL CO., LTD. (100.0%)**  
**3-4-1 Marunouchi**  
**Chiyoda-kuTokyo 100-8366, JP**

72 Inventor/es:

**NAKANO, TADASHI;**  
**YAMAMOTO, MASAYA y**  
**TAKETSU, HIROFUMI**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 716 023 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

Procedimiento de producción de lámina de acero enchapada en negro, y procedimiento de producción de un artículo moldeado de lámina de acero enchapada en negro

### Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir lámina de acero enchapada en negro y a procedimiento para producir un artículo formado de la lámina de acero enchapada en negro.

### Antecedentes en la técnica

10 En un campo tal como materiales para tejados y materiales de exterior de un edificio, electrodomésticos y automóviles, la necesidad de láminas de acero que tienen un aspecto en negro es creciente desde los puntos de vista del diseño, etc. La superficie de una lámina de acero se puede ennegrecer por aplicación de un material de revestimiento en negro a la superficie de la lámina de acero de un modo tal que se forme una película de revestimiento en negro. Sin embargo, en el campo descrito anteriormente, se usan láminas de acero con metalización tal como metalización de Zn por inmersión en caliente, metalización de Zn que contiene Al por inmersión en caliente, y metalización de Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente en numerosos casos desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión. La lámina de acero enchapada tiene una superficie de brillo metálico con un color gris plata. Por lo tanto, con el fin de obtener un aspecto en negro del diseño de calidad por aplicación de un material de revestimiento en negro, se requiere una película de revestimiento gruesa para ocultar el color de la lámina de acero enchapada, dando como resultado altos costes de revestimiento. Además, la película de revestimiento gruesa impide la resistencia de soldadura tal como soldadura puntual, que es otra desventaja.

20 Como procedimiento para ocultar el brillo metálico con color gris plata de una lámina de acero enchapada sin la formación de una película de revestimiento en negro, se ha propuesto un procedimiento para ennegrecer la propia capa de metalización (por ejemplo se hace referencia a PTL 1). PTL 1 desvela un procedimiento para formar una capa delgada en negro en la superficie de la capa de metalización por soplado de vapor de agua a alta temperatura sobre una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al por inmersión en caliente durante 24 horas o más. En el procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro que se describe en PTL 1, está presente un elemento acelerador del ennegrecimiento tal como Mg, Cu y Bi en una capa de metalización. Sin embargo, se describe que un contenido de los elementos aceleradores del ennegrecimiento de más de un 1 % inhibe la oxidación del Zn, dando como resultado en su lugar una reducción en los efectos de aceleración para el ennegrecimiento.

30 En el documento PTL 2 se describe un aparato para fabricar una lámina de acero revestida con cinc fundido que incluye un dispositivo de revestimiento de cinc fundido, un laminador de templado, un dispositivo de contacto de solución de ácido, y un dispositivo de limpieza que están conectados en tándem. El dispositivo de contacto de solución de ácido y el dispositivo de limpieza están separados el uno del otro con una región entre los mismos.

35 En documento PTL 3 desvela un procedimiento de formación de un revestimiento protector sobre un artículo. Se reviste un artículo metálico o no metálico tal como hierro o acero o porcelana con cinc mediante inmersión en caliente y el revestimiento de cinc aún fundido se pulveriza a continuación con una mezcla de aire y vapor caliente para convertir el revestimiento en una película continua de óxido de cinc-hidróxido de cinc.

### Lista de citas

#### Bibliografía de patente

- 40 PTL 1  
Documento de Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública n.º SHO 64-56881  
PTL 2  
Documento de Solicitud de Patente Europea EP 2204464 A1  
PTL 3  
Memoria Descriptiva de Patente GB 889790 A

### Sumario de la invención

#### Problema técnico

50 Un problema en el procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro descrito en PTL 1 es que cuando se ennegrece la capa de metalización sobre el grosor total, la capa de metalización se vuelve quebradiza para disminuir la adhesión y por lo tanto no se puede formar una capa gruesa en negro. Por lo tanto, en la lámina de acero enchapada en negro producida mediante el procedimiento de producción descrito en PTL 1, cuando la superficie de la capa de metalización se araña por el procesamiento o similar, se expone el color blanco plateado que es el color de la propia placa de metalización, lo que deteriora el aspecto de la superficie, y por lo tanto la lámina de acero enchapada en negro no puede soportar un procesamiento intenso. Además, otro problema en el procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro descrito en PTL 1 es que el tratamiento de

ennegrecimiento requiere una cantidad prolongada de tiempo.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro capaz de ennegrecerse en un corto periodo de tiempo y exhibir una excelente capacidad para mantener el aspecto en negro después del procesamiento. Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un artículo formado de la lámina de acero enchapada en negro.

### **Solución al problema**

Los presentes inventores han descubierto que los problemas se pueden solucionar usando, como placa original, una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que incluye una capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que incluye un 1,0 % en masa o más y un 22,0 % en masa o menos de Al y un 1,5 % en masa o más y un 10,0 % en masa o menos de Mg y poniendo en contacto la lámina de acero enchapada con vapor de agua en un recipiente cerrado, y han realizado estudios adicionales para completar la presente invención.

En concreto, en primer lugar la presente invención se refiere al siguiente procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro.

[1] Un procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro que incluye: proporcionar una lámina de acero enchapada con Zn que incluye Al y Mg por inmersión en caliente que incluye una capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que incluye un 1,0 % en masa o más y un 22,0 % en masa o menos de Al y un 1,5 % en masa o más y un 10,0 % en masa o menos de Mg; y poner en contacto la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente con vapor de agua en un recipiente cerrado, en el que la concentración de oxígeno en el recipiente cerrado es un 13 % o menos.

[2] El procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con [1], que incluye además formar una película de revestimiento inorgánico sobre una superficie de la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente.

[3] El procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con [2], en el que la película de revestimiento inorgánico incluye uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en un óxido de un metal de válvula, un oxoato de un metal de válvula, un hidróxido de un metal de válvula, un fosfato de un metal de válvula, y un fluoruro de un metal de válvula, en el que el metal de válvula es uno o más metales seleccionados entre el grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si, y Al.

[4] El procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con [1], que incluye además formar una película de revestimiento de resina orgánica sobre una superficie de la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente.

[5] El procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con [4], en el que una resina orgánica comprendida en la película de revestimiento de resina orgánica es resina basada en uretano obtenida por reacción de polioles que consisten en un poliol basado en éter y un poliol basado en éster con poliisocianato, siendo la proporción del poliol basado en éter en los polioles de un 5 a un 30 % en masa.

[6] El procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con [5], en el que la película de revestimiento de resina orgánica incluye además un fenol polivalente.

[7] El procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con uno cualquiera de [4] a [6], en el que la película de revestimiento de resina orgánica incluye un lubricante.

[8] El procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con uno cualquiera de [4] a [7], en el que la película de revestimiento de resina orgánica incluye uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en un óxido de metal de válvula, un oxoato de metal de válvula, un hidróxido de metal de válvula, un fosfato de metal de válvula, y un fluoruro de metal de válvula, en el que el metal de válvula es uno o más metales seleccionados entre el grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si, y Al.

[9] El procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con uno cualquiera de [4] a [8], en el que la película de revestimiento de resina orgánica es una capa de laminado o una capa de revestimiento.

[10] El procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con uno cualquiera de [4] a [9], en el que la película de revestimiento de resina orgánica es una película de revestimiento transparente.

Además, en segundo lugar la presente invención se refiere al siguiente procedimiento para producir un artículo formado de una lámina de acero enchapada en negro.

[11] Un procedimiento para producir un artículo formado de una lámina de acero enchapada en negro, que incluye: proporcionar una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que incluye una capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que incluye un 1,0 % en masa o más y un 22,0 % en masa o menos de Al y un 1,5 % en masa o más y un 10,0 % en masa o menos de Mg; poner en contacto la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente con vapor de agua en un recipiente cerrado; y formar la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente antes o después de poner en contacto la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente con el vapor de agua, en el que la concentración de oxígeno en el recipiente cerrado es un 13 % o menos.

**Efectos ventajosos de la invención**

De acuerdo con la presente invención, se pueden producir una lámina de acero enchapada en negro que tiene un excelente aspecto en negro en la propiedad de diseño, exhibiendo la lámina de acero enchapada en negro una excelente capacidad para mantener un aspecto en negro después de procesamiento y un artículo formado de la misma en un corto periodo de tiempo. La lámina de acero enchapada en negro producida de la presente invención es excelente en diseño, retención del aspecto en negro, formabilidad por presión y resistencia a la corrosión, siendo aplicable como lámina de acero enchapada para, por ejemplo, materiales para tejados y materiales para exteriores de un edificio, electrodomésticos, y automóviles.

**Breve descripción de las figuras**

La Figura 1A es una imagen de microscopio electrónico de barrido que ilustra una sección transversal de una capa de metalización de una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente antes de tratamiento con vapor de agua, y la Figura 1B es una imagen de microscopio electrónico de barrido que ilustra una sección transversal de una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente después de tratamiento con vapor de agua;

la Figura 2A es una imagen de microscopio óptico de la sección transversal de la capa de metalización de una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente después de tratamiento con vapor de agua, y la Figura 2B es una imagen de microscopio electrónico de barrido de una sección transversal en el mismo campo de visión que la Figura 2A;

la Figura 3A es una fotografía que ilustra la superficie de una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente después de tratamiento con vapor de agua en un sistema abierto, y la Figura 3B es una fotografía que ilustra la superficie de una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente después de tratamiento con vapor de agua en un sistema cerrado; y

la Figura 4 es un diagrama esquemático que ilustra una forma laminada de láminas de acero enchapada si separadores en el Ejemplo Experimental 3.

**Descripción de realizaciones**

## 1. Procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro

El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapada en negro de la presente invención incluye: 1) una primera etapa de proporcionar una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente; y 2) una segunda etapa de poner en contacto la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg con vapor de agua en un recipiente cerrado. El procedimiento puede incluir además: 3) una tercera etapa de formar una película de revestimiento inorgánico o una película de revestimiento de resina orgánica sobre la superficie de la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente, antes o después de la segunda etapa como etapa opcional.

[Primera etapa]

En la primera etapa se prepara una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente en el que está formada una capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente (también denominada en lo sucesivo en el presente documento "capa de metalización") sobre una superficie de una lámina de acero de material base.

(Lámina de acero de material base)

El tipo de la lámina de acero de material base no se limita particularmente. Como lámina de acero de material base, por ejemplo, se puede usar una lámina de acero que incluye acero de contenido bajo en carbono, acero de contenido medio en carbono, acero de contenido alto en carbono, acero de aleación, o similar. En el caso en el que se requiera una formabilidad por prensado favorable, es preferente una lámina de acero para embutición profunda que incluye acero de contenido bajo en carbono con Ti añadido, acero de contenido bajo en carbono con Nb añadido, o similar, como lámina de acero de material base. Además, se puede usar una lámina de acero de alta resistencia a la que se ha añadido P, Si, Mn, o similar.

(Capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente)

Como placa original que se usa en el procedimiento de producción de la presente invención, se usa una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que incluye una capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que incluye un 1,0 % en masa o más y un 22,0 % en masa o menos de Al y un 1,5 % en masa o más y un 10,0 % en masa o menos de Mg. Más preferentemente, se usa una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente, que incluye una capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que contiene además una fase individual de Al como textura metálica de la capa de metalización. La expresión "fase individual de Al" significa una fase de Al que no tiene ninguna estructura eutéctica, tal como una fase de Al" con cinc en estado de solución sólida. La fase individual de Al es, por ejemplo, un Al" primario. Al y Mg son elementos que mejoran la resistencia a la corrosión de una lámina de acero

enchapada basada en Zn, y son elementos esenciales para realizar el ennegrecimiento en la presente invención como se describirá posteriormente. En el caso en el que el contenido de Al o el contenido de Mg sea menor que el valor del límite inferior en el intervalo, no se obtiene suficiente resistencia a la corrosión. Por otra parte, en el caso en el que el contenido de Al o el contenido de Mg sea mayor que el valor del límite superior, no se puede obtener una lámina de acero enchapada de bella apariencia debido a la generación excesiva de óxidos (escoria) en la superficie del baño de metalización durante la producción de la lámina de acero enchapada.

La capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que tiene la composición que se ha descrito anteriormente incluye una estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg. Cuando se observa la sección transversal de una capa de metalización, por ejemplo, como en las Figuras 1A y 1B, la proporción de la estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg en la sección transversal completa es diferente dependiendo de la composición de metalización. En el sistema ternario de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg, la composición eutéctica incluye aproximadamente un 4 % en masa de Al y aproximadamente un 3 % en masa de Mg. En el caso de una composición de metalización cercana a la composición eutéctica, la estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg es por lo tanto una fase que tiene la mayor área en la sección transversal de metalización, teniendo una proporción de área de aproximadamente un 80 %. Sin embargo, la proporción de área disminuye a medida que la composición se desvía de la composición eutéctica, de un modo tal que una fase distinta de la estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg puede tener la mayor proporción de área en algunos casos. Dependiendo de la composición de metalización, la capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente incluye además un "Al" primario. Se ilustra la vista esquemática en sección transversal de una capa de metalización que tiene una composición de metalización con una concentración de Al de un 6,0 % en masa, una concentración de Mg de un 3,0 % masa, y el resto de Zn, por ejemplo, en la Figura 1A. En la capa de metalización, la estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg (indicada como "Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg" en la figura) y la estructura cristalina primaria de Al (indicada como "Al" primario" en la figura) están mezcladas. El "Al" primario se puede distinguir claramente de la fase de Al de la estructura eutéctica ternaria en la observación microscópica. Dependiendo de la composición de metalización, el cristal primario de una capa de metalización puede estar formado por una fase de Zn, una fase de Zn<sub>2</sub>Mg, o una fase de Mg<sub>2</sub>Si, en lugar de la fase de Al.

Como se ilustra en la Figura 1A, las respectivas fases (fase de Al, fase de Zn, y fase de Zn<sub>2</sub>Mg) que forman la estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg tienen cada una un tamaño y una forma irregulares, y están complicadas las unas con las otras. La fase de Zn (la región que muestra un color gris claro en la estructura eutéctica ternaria de la Figura 1A) en la estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg es una solución sólida de Zn que forma una solución sólida con una pequeña cantidad de Al y forma además una solución sólida con Mg dependiendo de las circunstancias. La fase de Zn<sub>2</sub>Mg en la estructura eutéctica ternaria (la región que muestra un color gris oscuro en la estructura eutéctica ternaria de la Figura 1A y la región distribuida en una forma laminar entre las fases de Zn) es una fase de compuesto intermetálico que está presente cerca del punto en el que el Zn supone aproximadamente un 84 % en masa en un diagrama de equilibrio binario Zn-Mg.

Además, la fase de Al y la fase de Al del cristal primario en la estructura eutéctica ternaria se obtienen a partir de una fase de "Al" (solución sólida de Al que forma una solución sólida con Zn e incluye una pequeña cantidad de Mg) a una temperatura elevada en un diagrama de equilibrio ternario Al-Zn-Mg. La fase de "Al" a alta temperatura aparece habitualmente como una fase de Al fina y una fase de Zn fina por separado a temperatura normal. La fase de Al fina y la fase de Zn fina en la estructura eutéctica ternaria están dispersas en la fase de Zn<sub>2</sub>Mg.

(Producción de una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente)

La lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente se puede producir, por ejemplo, preparando un baño de metalización por inmersión en caliente que incluye un 1,0 % en masa o más y un 22,0 % en masa o menos de Al, un 1,5 % en masa o más y un 10,0 % en masa o menos de Mg, y el resto de Zn, sumergiendo una lámina de acero de material base en el baño de metalización por inmersión en caliente, y a continuación subiéndola la lámina de acero de material base para aplicar una metalización por inmersión en caliente sobre la superficie de la lámina de acero de material base.

Además, se puede añadir Si, que suprime el crecimiento de una capa de aleación de Al-Fe en una interfase de la lámina de acero de material base y la capa de metalización, al baño de metalización en un intervalo de un 0,005 % en masa a un 2,0 % en masa con el fin de mejorar la adhesión de la lámina de acero de material base con la capa de metalización. En ese caso, en ocasiones ocurre que se observa una fase de Mg<sub>2</sub>Si como una estructura metálica en la capa de metalización. Cuando la concentración de Si excede de un 2,0 % en masa, existe el riesgo de que se genere un óxido basado en Si que inhiba el ennegrecimiento en la superficie de la capa de metalización.

Además, se puede añadir Ti, B, aleación de Ti-B, un compuesto que contiene Ti, o un compuesto que contiene B al baño de metalización con el fin de suprimir la generación y el crecimiento de una fase de Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> que tiene una influencia adversa en el aspecto y la resistencia a la corrosión. Es preferente ajustar la cantidad añadida de estos compuestos para que esté dentro de un intervalo de un 0,001 % en masa a un 0,1 % en masa para el Ti, y dentro de un intervalo de un 0,0005 % en masa a un 0,045 % en masa para el B. Cuando se añade Ti o B en una cantidad excesiva, existe el riesgo de que crezca un precipitado en la capa de metalización. Además, la adición de Ti, B, aleación de TiB, el compuesto que contiene Ti, o el compuesto que contiene B tiene poca influencia en el ennegrecimiento mediante tratamiento con vapor de agua.

Además, en la presente memoria descriptiva, el valor de contenido de cada componente en la capa de metalización es un valor obtenido dividiendo la masa de cada componente metálico contenido en la capa de metalización por la masa de todos los metales contenidos en la capa de metalización y expresado en forma de porcentaje. En concreto, la masa de oxígeno y la masa de agua contenidas en los óxidos o los óxidos hidratados no se incluyen como un componente en la capa de metalización. De ese modo, en el caso en el que no se produzca la elución de un componente metálico durante el tratamiento con vapor de agua, el valor de contenido de cada componente en la capa de metalización antes y después del tratamiento con vapor de agua no cambia.

El grosor de la capa de metalización no se limita particularmente aunque, sin embargo, es preferente que el grosor de la capa de metalización esté dentro de un intervalo de 3 a 100  $\mu\text{m}$ . En el caso en el que el grosor de la capa de metalización sea menos de 3  $\mu\text{m}$ , es probable que se produzca un arañazo que alcance la lámina de acero de material base durante la manipulación, y por lo tanto existe el riesgo de que disminuyan la resistencia a la corrosión y la capacidad de mantener un aspecto en negro. Por otra parte, cuando el grosor de la capa de metalización excede de 100  $\mu\text{m}$ , existe el riesgo de que la capa de metalización y la lámina de acero de material base se separen en una parte procesada debido a que la ductilidad de la capa de metalización es diferente de la ductilidad de la lámina de acero de material base cuando la capa de metalización y la lámina de acero de material base se someten a compresión.

[Segunda etapa]

La lámina de acero enchapada preparada en la primera etapa se pone en contacto con vapor de agua en un recipiente cerrado para ennegrecer la capa de metalización en la segunda etapa. Al poner en contacto la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente con vapor de agua en un recipiente cerrado, es posible disminuir la luminosidad superficial (valor  $L^*$ ) de la capa de metalización a 60 o menos (preferentemente 40 o menos, más preferentemente 35 o menos). La luminosidad superficial (valor  $L^*$ ) de la capa de metalización se mide mediante un procedimiento de medición de reflexión espectral de acuerdo con la norma JIS K 5600 usando un medidor de diferencia de color espectroscópico.

Cuando la lámina de acero enchapada se pone en contacto con vapor de agua en la segunda etapa, se genera un óxido en negro en la capa de metalización (se hace referencia la Figura 2A). Aquí, "en la capa de metalización" incluye tanto la superficie de la capa de metalización como el interior de la capa de metalización. El mecanismo mediante el que se genera el óxido en negro no se limita particularmente aunque, sin embargo, se infiere como sigue a continuación.

Los óxidos de Al y Mg que son elementos fácilmente oxidables están presentes en la superficie de la capa de metalización. Cuando se inicia el tratamiento con vapor de agua, una capa de oxidación en la superficie reacciona con  $\text{H}_2\text{O}$  para cambiarse a un óxido hidratado en primer lugar, y el  $\text{H}_2\text{O}$  que ha pasado a través de la capa de óxido reacciona con el metal en la capa de metalización. En esta ocasión, se oxida preferentemente el Zn contenido en la fase de  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  que constituye la estructura eutéctica ternaria. La oxidación del Zn contenido en la fase  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  progresa en la dirección de profundidad de la capa de metalización a medida que pasa el tiempo. En una atmósfera de vapor de agua con un bajo potencial de oxígeno, el Mg en la vecindad de los óxidos de Zn, que tiene una alta reactividad frente al oxígeno, roba oxígeno a los óxidos de Zn de un modo tal que forma óxidos de Mg. Por lo tanto, se considera que el óxido de Zn cambia a un óxido de tipo deficiente en oxígeno (por ejemplo,  $\text{ZnO}_{1-x}$ ) con una composición no estequiométrica. Cuando el óxido de tipo deficiente en oxígeno se genera como se describe aquí, la luz queda atrapada en el nivel del defecto, y por lo tanto el óxido muestra un aspecto en negro. Por lo tanto, el procedimiento para producir la lámina de acero enchapada en negro de la presente invención permite la aceleración del ennegrecimiento a medida que aumenta el contenido de Mg en la capa de metalización, que es diferente de la lámina de acero enchapada en negro de PTL 1. Por otra parte, la reacción de oxidación del Zn contenido en la fase de Zn transcurre lentamente, de un modo tal que la mayor parte del Zn permanece en forma de metal. Como resultado, la capa de metalización de una lámina de acero enchapada en negro obtenida mediante la presente invención incluye una textura metálica de óxidos en negro de Zn obtenidos a partir de las fases de  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  distribuidas de forma laminar. Dependiendo de la composición de metalización y de las condiciones de refrigeración de la capa de metalización, también pueden existir fases de  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  en la capa de metalización en algunos casos. En este caso, el Zn contenido en la fase de  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  también se oxida, y el Mg existente en la periferia es desprovisto de oxígeno, de un modo tal que forma óxidos deficientes en oxígeno de Zn que tienen un color negro.

En el caso de una capa de metalización que tiene una fase individual de Al, los óxidos en negro de Zn se desarrollan en el interior de la capa de metalización en un periodo de tiempo más corto. El Al tiene mayor reactividad con  $\text{H}_2\text{O}$  en comparación con Zn y Mg. Como resultado, el Al metálico que entra en contacto con vapor de agua a alta temperatura se convierte rápidamente en óxidos. Después de que el Al contenido en la fase individual de Al se haya oxidado rápidamente, la oxidación del Zn contenido en la fase de  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  situada debajo de la misma transcurre en la dirección de profundidad de la capa de metalización. De ese modo, la fase individual de Al funciona como un "pasillo" para acelerar la oxidación del Al en el interior de la capa de metalización. Como resultado, la presencia de una fase individual de Al en la capa de metalización permite la formación de óxidos en negro de Zn en la capa de metalización durante un periodo de tiempo más corto. Por referencia a la Figura 1B, se muestra que la profundidad en la que existen los óxidos en negro de Zn es diferente entre una región que tiene la fase individual de Al (Al primario) y una región que no tienen ninguna fase individual de Al.

En el procedimiento de producción de PTL 1, se ennegrece únicamente la superficie de la capa de metalización debido a la generación de un cristal acicular de  $ZnO_{1-x}$ . Por otra parte, en el procedimiento de producción de la presente invención, se forma una capa de óxido en negro estratificada en la superficie de la capa de metalización, y el óxido en negro formado por partículas se dispersa en el interior de la capa de metalización, teniendo en cuenta el mecanismo de reacción mencionado anteriormente. De ese modo, en la lámina de acero enchapada en negro producida mediante el procedimiento de producción de la presente invención, incluso cuando se produce un araño en la capa de metalización por el procesamiento, se mantiene el aspecto en negro. Se puede confirmar mediante la observación de la sección transversal de la capa de metalización con un microscopio óptico (se hace referencia la Figura 2A) o por retirada de metales, Zn, Al, y Mg, en la capa de metalización por amalgama usando una solución saturada de  $HgCl_2$  para recoger únicamente solo el óxido que el óxido que está presente en el interior de la capa de metalización muestra color negro. Además, el óxido en negro disperso en la capa de metalización puede ennegrecer el interior de la misma o solo la superficie de la misma.

Cuando está presente oxígeno en la atmósfera al realizar el tratamiento con vapor de agua en la segunda etapa, no se puede realizar lo suficiente el ennegrecimiento. Se deduce que esto se debe a que cuando se realiza el tratamiento con vapor de agua en una atmósfera en la que está contenida una gran cantidad de oxígeno, la formación de carbonato básico de aluminio y cinc que muestra un color gris en la capa superficial tiene prioridad sobre la formación del óxido de tipo deficiente en oxígeno que muestra color negro. De ese modo, es necesario realizar el tratamiento con vapor de agua reduciendo la concentración de oxígeno (presión parcial de oxígeno) en la atmósfera en la segunda etapa. Específicamente, es esencial que la concentración de oxígeno durante el tratamiento con vapor de agua sea de un 13 % o menos. El procedimiento para reducir la concentración de oxígeno en la atmósfera no se limita particularmente. Por ejemplo, se puede aumentar la concentración de vapor de agua (humedad relativa), se puede reemplazar el aire en el recipiente con un gas inerte, o se puede retirar el aire en el recipiente mediante una bomba de vacío o similar. En cualquiera de los casos, es necesario que el tratamiento con vapor de agua se realice en un recipiente cerrado.

En el procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro descrito en PTL 1, se pulveriza vapor de agua a alta temperatura a la superficie de una lámina de acero enchapada. Por lo tanto, se cree que el tratamiento con vapor de agua se realiza en un sistema abierto en el que no se puede ajustar la concentración de oxígeno. Sin embargo, la capa de metalización no se puede ennegrecer lo suficiente mediante el tratamiento con vapor de agua de la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente preparada en la primera etapa en un sistema abierto en el que la concentración de oxígeno no se puede ajustar. La Figura 3A y la Figura 3B son fotografías que ilustran los resultados del tratamiento con vapor de agua de una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que tiene una capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente con un contenido de Al de un 6,0 % en masa y un contenido de Mg de un 3,0 % en masa. La Figura 3A es una fotografía que ilustra la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente después de pulverizar vapor de agua que tiene una temperatura de 98 °C durante 60 horas en un sistema abierto con una concentración de oxígeno de más de un 13 % (valor L\*: 62). La Figura 3B es una fotografía que ilustra la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente después de ponerse en contacto con vapor de agua que tiene una temperatura de 140 °C durante 4 horas en un sistema cerrado con una concentración de oxígeno de un 13 % o menos (valor L\*: 32). Las fotografías indican que se requiere que el tratamiento con vapor de agua se realice en un sistema cerrado cuya concentración de oxígeno se pueda ajustar para ennegrecer lo suficiente una capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que incluye un 1,0 % en masa o más y un 22,0 % en masa o menos de Al y un 1,5 % en masa o más y un 10,0 % en masa o menos de Mg.

(Temperatura de tratamiento)

Es preferente que la temperatura para el tratamiento con vapor de agua esté dentro de un intervalo de 50 °C o más y 350 °C o menos. Cuando la temperatura para el tratamiento con vapor de agua es menos de 50 °C, la tasa de ennegrecimiento es lenta y se disminuye la productividad. Además, cuando se calienta agua a 100 °C o más en el recipiente cerrado, la presión en el recipiente se convierte en 1 presión atmosférica o mayor y la concentración de oxígeno en la atmósfera se puede reducir con facilidad, y por lo tanto es más preferente que la temperatura del tratamiento con vapor de agua sea de 100 °C o más. Por otra parte, cuando la temperatura para el tratamiento con vapor de agua excede de 350 °C, el control de la tasa de ennegrecimiento se vuelve difícil debido a una tasa de ennegrecimiento extremadamente alta. Además, cuando la temperatura para el tratamiento con vapor de agua excede de 350 °C, no solo se requiere un aparato de tratamiento de gran tamaño, sino que además el tiempo de tratamiento total se vuelve prolongado incluyendo el tiempo requerido para alcanzar y reducir la temperatura, lo que no es práctico. De ese modo, es particularmente preferente desde los puntos de vista de la retirada de oxígeno en la atmósfera y el control de la tasa de ennegrecimiento que la temperatura para el tratamiento con vapor de agua este dentro de un intervalo de 100 °C o más y 200 °C o menos.

En el caso en el que se desee que la temperatura para el tratamiento con vapor de agua se reduzca a menos de 100 °C, se puede poner un gas inerte en el recipiente con el fin de suprimir la mezcla de oxígeno ajustando la presión en el recipiente a la presión atmosférica o mayor. El tipo de gas inerte no se limita particularmente siempre que el gas inerte no tenga ninguna relación con la reacción de ennegrecimiento. Algunos ejemplos de gas inerte incluyen Ar,  $N_2$ , He, Ne, Kr, y Xe. Entre estos gases inertes, son preferentes Ar,  $N_2$ , y He que están disponibles a

bajo coste. Además, el tratamiento con vapor de agua se puede realizar después de retirar el aire del recipiente mediante una bomba de vacío o similar.

(Humedad relativa)

5 Es preferente que la humedad relativa de vapor de agua durante el tratamiento con vapor de agua esté dentro de un intervalo de un 30 % o más y un 100 % o menos, más preferentemente dentro de un intervalo de un 30 % o más y menos de un 100 %. En el caso en el que la humedad relativa de vapor de agua sea menos de un 30 %, la tasa de ennegrecimiento es lenta y se disminuye la productividad. Además, en el caso en el que la humedad relativa de vapor de agua sea un 100 %, existe el riesgo de que sea posible que se produzca un mal aspecto debido a la adherencia del agua de condensación de rocío a la superficie de la lámina de acero enchapada.

10 El tiempo de tratamiento para el tratamiento con vapor de agua se puede ajustar de forma apropiada dependiendo de las condiciones del tratamiento con vapor de agua (temperatura, humedad relativa, presión, etc.), la cantidad de Al y Mg en la capa de metalización, la luminosidad requerida, etc.

(Precalentamiento)

15 Además, cuando la lámina de acero enchapada se calienta antes de realizar el tratamiento con vapor de agua para formar  $Zn_{11}Mg_2$  a partir de  $Zn_2Mg$  en la capa de metalización, es posible acortar el tiempo para el tratamiento con vapor de agua para obtener el aspecto en negro de la capa de metalización. Es preferente que la temperatura de calentamiento de la lámina de acero enchapada en este momento esté dentro de un intervalo de 150 a 350 °C. En el caso en el que la temperatura de calentamiento sea menor de 150 °C, el tiempo de tratamiento hasta que se forma  $Zn_{11}Mg_2$  a partir de  $Zn_2Mg$  por precalentamiento se vuelve prolongado, y por lo tanto no se obtiene el mérito del acortamiento del tiempo para el tratamiento con vapor de agua. Por otra parte, en el caso en el que la temperatura de calentamiento exceda de 350 °C, es posible cambiar  $Zn_2Mg$  en  $Zn_{11}Mg_2$  en un periodo de tiempo corto aunque, sin embargo, cuando la reacción transcurre adicionalmente, existe el riesgo de que progrese el cambio en el estado de la capa de metalización y se hace una capa de metalización en la que las respectivas fases se separan y que es inferior en resistencia a la corrosión, y por lo tanto es difícil el control de precalentamiento. El tiempo de tratamiento de precalentamiento se puede ajustar de forma apropiada dependiendo de la temperatura de tratamiento, la cantidad de Al y Mg en la capa de metalización, etc. Habitualmente, puede ser suficiente calentamiento a 250 °C durante aproximadamente 2 horas.

25 El tratamiento con vapor de agua se puede realizar en cualquiera de una lámina de acero enchapada enrollada en forma de una bobina, una lámina de acero enchapada plana antes de formación, y una lámina de acero enchapada después de realizar la formación, soldadura, o similar.

[Etapa opcional]

35 Se forma una película de revestimiento inorgánico o una película de revestimiento de resina orgánica sobre la superficie de la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente en una etapa adicional que se realiza antes o después de la segunda etapa. La película de revestimiento inorgánico y la película de revestimiento de resina orgánica mejoran la resistencia a la corrosión y la resistencia al desgaste (retención del aspecto en negro) de una lámina de acero enchapada en negro.

(Película de revestimiento inorgánico)

40 La película de revestimiento inorgánico incluye preferentemente uno o más compuestos (denominados en lo sucesivo en el presente documento "compuesto de metal de válvula") seleccionados entre el grupo que consiste en un óxido de metal de válvula, un oxoato de metal de válvula, un hidróxido de metal de válvula, un fosfato de metal de válvula, y un fluoruro de metal de válvula. La inclusión de un compuesto de metal de válvula reduce la carga medioambiental e imparte una excelente función de barrera. El metal de válvula significa un metal cuyo óxido exhibe una alta resistencia de aislamiento. Algunos ejemplos del metal de válvula incluyen uno o más metales seleccionados entre el grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si, y Al. Se puede usar un compuesto conocido como el compuesto de metal de válvula.

45 La inclusión de un fluoruro soluble de metal de válvula en una película de revestimiento inorgánico puede impartir una función de autorreparación. El fluoruro de metal de válvula disuelto en humedad en la atmósfera forma óxidos o hidróxidos que tienen una mala solubilidad, que vuelven a precipitar en la lámina de acero expuesta desde regiones defectuosas en una película de revestimiento de un modo tal que entierran las regiones defectuosas. Para la inclusión del fluoruro soluble de metal de válvula en una película de revestimiento inorgánico, se puede añadir un fluoruro soluble de metal de válvula al material de revestimiento inorgánico, o se puede añadir un fluoruro soluble tal como  $(NH_4)F$  además de un compuesto de metal de válvula.

50 La película de revestimiento inorgánico puede incluir además un fosfato o fosfato complejo metálico soluble o poco soluble. El fosfato soluble eluido de la película de revestimiento inorgánico a las regiones defectuosas en una película de revestimiento reacciona con el metal de una lámina de acero enchapada para formar un fosfato insoluble, que complementa la función de autorreparación de metal de válvula impartida por el fluoruro soluble. El fosfato poco

soluble se dispersa en la película de revestimiento inorgánico de un modo tal que mejore la resistencia de la película de revestimiento. Algunos ejemplos del metal contenido en el fosfato o fosfato complejo metálico soluble incluyen un metal alcalino, un metal alcalinotérreo y Mn. Algunos ejemplos del fosfato o fosfato complejo metálico poco soluble incluyen Al, Ti, Zr, Hf y Zn.

5 La película de revestimiento inorgánico se puede formar mediante un procedimiento conocido. Por ejemplo, un material de revestimiento inorgánico que incluye un compuesto de metal de válvula o similar se puede aplicar sobre la superficie de la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente antes o después del contacto con vapor de agua, y a continuación secarse sin lavar con agua. Algunos ejemplos del procedimiento de revestimiento incluyen un procedimiento de revestimiento con rodillos, un procedimiento de revestimiento por rotación, y un procedimiento de pulverización. En el caso en el que se añada el compuesto de metal de válvula al material de revestimiento inorgánico, se puede añadir un ácido orgánico que tiene una función quelante al material de revestimiento inorgánico de un modo tal que el compuesto de metal de válvula pueda estar presente de forma estable en el material de revestimiento inorgánico. Algunos ejemplos del ácido orgánico incluyen ácido tánico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido láctico, y ácido acético.

15 (Película de revestimiento de resina orgánica)

La resina orgánica para la constitución de la película de revestimiento de resina orgánica puede ser una resina basada en uretano, una resina basada en epoxi, una resina basada en olefina, una resina basada en estireno, una resina basada en poliéster, una resina basada en acrílico, una resina basada en flúor, una combinación de estas resinas, o un copolímero o un producto modificado de estas resinas. El uso de estas resinas orgánicas que tienen flexibilidad previene la aparición de grietas durante la producción de una lámina de acero enchapada en negro, mejorando la resistencia a la corrosión. Además, los compuestos de metal de válvula incluidos en la película de resina orgánica se pueden dispersar en la película de resina orgánica (matriz de resina orgánica), como se describe posteriormente.

Preferentemente, la película de revestimiento de resina orgánica incluye un lubricante. La inclusión de un lubricante reduce la fricción entre un molde y la superficie de una lámina de acero enchapada durante el procesamiento tal como prensado de un modo tal que se puede suprimir el desgaste de la lámina de acero enchapada (mejora en la resistencia al desgaste). El tipo de lubricante no se limita específicamente y se puede seleccionar entre lubricantes conocidos. Algunos ejemplos de los lubricantes incluyen una cera orgánica tal como una cera basada en flúor, una cera basada en polietileno, una cera basada en estireno, y un lubricante inorgánico tal como disulfuro de molibdeno y talco.

De forma similar a una película de revestimiento inorgánico, la película de revestimiento de resina orgánica incluye preferentemente los compuestos de metal de válvula descritos anteriormente. La inclusión de un compuesto de metal de válvula reduce la carga medioambiental e imparte una excelente función de barrera.

De forma similar a una película de revestimiento inorgánico, la película de revestimiento de resina orgánica puede incluir además un fosfato o fosfato complejo metálico soluble o poco soluble. El fosfato soluble eluido de la película de revestimiento orgánico a las regiones defectuosas en una película de revestimiento reacciona con el metal de una lámina de acero enchapada de un modo tal que forma un fosfato insoluble, que complementa la función de autorreparación del metal de válvula impartida por el fluoruro soluble. El fosfato poco soluble se dispersa en la película de revestimiento orgánico de un modo tal que mejora la resistencia de la película de revestimiento.

La película de revestimiento de resina orgánica que incluye un compuesto de metal de válvula y un fosfato permite habitualmente la formación de una capa de reacción de interfase entre una lámina de acero enchapada y la película de revestimiento de resina orgánica. La capa de reacción de interfase es una capa densa formada por fluoruro de cinc, fosfato de cinc, y un fluoruro de metal de válvula o un fosfato que son los productos de reacción de un fluoruro o un fosfato contenido en un material de revestimiento orgánico con metales contenidos en la lámina de acero enchapada o un metal de válvula. La capa de reacción de interfase tiene una excelente capacidad de bloqueo medioambiental, previniendo que los componentes corrosivos de la atmósfera alcancen la lámina de acero enchapada. Por otra parte, la película de revestimiento de resina orgánica incluye partículas de óxido de metal de válvula, hidróxido de metal de válvula, fluoruro de metal de válvula y fosfato, que están dispersas en una matriz de resina orgánica. Dado que las partículas de óxidos de metal de válvula, etc. están dispersas tridimensionalmente en una matriz de resina orgánica, se pueden capturar los componentes corrosivos tales como humedad que pasan a través de la matriz de resina orgánica. Como resultado, la película de revestimiento de resina orgánica reduce sustancialmente los componentes corrosivos que alcanzan la capa de reacción de interfase. Debido a la película de revestimiento de resina orgánica y la capa de reacción de interfase, se puede conseguir un excelente efecto anticorrosión.

La película de revestimiento de resina orgánica puede ser, por ejemplo, una película de revestimiento de resina basada en uretano que contiene una resina basada en uretano que tiene una excelente flexibilidad. La resina basada en uretano para la constitución de la película de revestimiento de resina basada en uretano se puede obtener por reacción de polioliol con poliisocianato. En el caso de tratamiento con vapor de agua para ennegrecimiento después de la formación de la película de revestimiento de resina basada en uretano, el polioliol para uso incluye

preferentemente una combinación de un poliol basado en éter (poliol que tiene un enlace éter) y un poliol basado en éster (poliol que tiene un enlace éster) en una proporción predeterminada.

5 Una película de revestimiento de resina basada en uretano formada por un poliol basado en éster solo como poliol permite que en los enlaces éster en la resina basada en uretano se hidrolicen por el vapor de agua, de un modo tal que la resistencia a la corrosión no se puede mejorar lo suficiente. Por otra parte, una película de revestimiento de resina basada en uretano de poliol basado en éter solo como poliol tiene una adhesión insuficiente a una lámina de acero enchapada, de modo que la resistencia a la corrosión no se puede mejorar lo suficiente. Por el contrario, los presentes inventores han descubierto que el uso de la combinación de un poliol basado en éter y un poliol basado en éster en una proporción predeterminada mejora considerablemente la resistencia a la corrosión de una lámina de acero enchapada, haciendo un uso eficaz de las ventajas tanto de un poliol basado en éter como de un poliol basado en éster, complementando las desventajas entre sí. De ese modo, se puede mantener el efecto de la película de revestimiento de resina basada en uretano de mejora de la resistencia a la corrosión incluso cuando se trata con vapor de agua para impartir un color negro después de la formación de la película de revestimiento de resina basada en uretano. De ese modo, se puede producir una lámina de acero enchapada en negro que tiene color negro y una excelente resistencia a la corrosión.

El tipo del poliol basado en éter no se limita específicamente, y se puede seleccionar de forma apropiada entre los conocidos. Algunos ejemplos del poliol basado en éter incluyen polietilenglicol, polipropilenglicol, y un polialquilenpoliol de cadena lineal tal como un aducto de óxido de etileno u óxido de propileno con glicerina.

20 El tipo del poliol basado en éster tampoco se limita específicamente, y se puede seleccionar de forma apropiada entre los conocidos. El poliol basado en éster para uso puede ser, por ejemplo, un poliéster lineal que tiene un grupo hidroxilo en una cadena molecular que se obtiene mediante la reacción de un ácido dibásico con un poliol de bajo peso molecular. Algunos ejemplos del ácido dibásico incluyen ácido adípico, ácido azelaico, ácido dodecanodioico, ácido dimero, ácido isoftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido itacónico, ácido fumárico, anhídrido maleico, y los ésteres de cada uno de los ácidos.

25 La proporción del poliol basado en éter en el poliol formado por una combinación de un poliol basado en éter y un poliol basado en éster está preferentemente en el intervalo de un 5 a un 30 % en masa. Una proporción de poliol basado en éter de menos de un 5 % en masa da como resultado una proporción excesivamente aumentada del poliol basado en éster, de un modo tal que la película de revestimiento de resina basada en uretano se hidroliza con facilidad. Por lo tanto, la resistencia a la corrosión no se puede mejorar lo suficiente. Por otra parte, una proporción del poliol basado en éter de más de un 30 % en masa da como resultado una proporción aumenta excesivamente del poliol basado en éter, de modo que se reduce la adhesión a una lámina de acero enchapada. Por lo tanto, la resistencia a la corrosión no se puede mejorar lo suficiente.

35 El tipo de poliisocianato no se limita específicamente, y se puede seleccionar de forma apropiada entre los conocidos. El poliisocianato para uso puede ser, por ejemplo, un compuesto de poliisocianato que tiene un anillo aromático. Algunos ejemplos de los compuestos de poliisocianato que tienen un anillo aromático incluyen diisocianato de hexametileno, diisocianato de o-, m-, o p-fenileno, diisocianato de 2,4- o 2,6-tolileno, diisocianato de 2,4- o 2,6-tolileno que tiene un anillo aromático hidrogenado, difenilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno,  $\omega,\omega'$ -diisocianato-1,4-dimetilbenceno y  $\omega,\omega'$ -diisocianato-1,3-dimetilbenceno. Estos se pueden usar solos o se pueden usar en combinación de dos o más.

40 Preferentemente, la película de revestimiento de resina basada en uretano incluye además un fenol polivalente. Una película de revestimiento de resina basada en uretano que incluye un fenol polivalente permite la formación de una capa de fenol polivalente concentrado en la interfase entre una lámina de acero enchapada y el fenol polivalente de un modo tal que hace una fuerte adhesión entre ellos. Por lo tanto, la mezcla de fenol polivalente en la película de revestimiento de resina basada en uretano mejora adicionalmente la resistencia a la corrosión de la película de revestimiento de resina basada en uretano.

50 El tipo de fenol polivalente no se limita específicamente y se puede seleccionar de forma apropiada entre los conocidos. Algunos ejemplos del fenol polivalente incluyen ácido tánico, ácido gálico, hidroquinona, catecol, y fluoroglucinol. La cantidad de fenol polivalente mezclada en la película de revestimiento de resina basada en uretano está preferentemente en el intervalo de un 0,2 a un 30 % en masa. Una cantidad de fenol polivalente mezclado de menos de un 0,2 % en masa tiene un efecto insuficiente del fenol polivalente. Por otra parte, con una cantidad del fenol polivalente mezclado de más de un 30 % en masa, se puede reducir la estabilidad del material de revestimiento.

55 La película de revestimiento de resina orgánica puede ser una capa de revestimiento o una capa de laminado. La película de revestimiento de resina orgánica es preferentemente una película de revestimiento transparente para sacar partido del aspecto en negro de la lámina de acero enchapada en negro.

La película de revestimiento orgánico se puede formar mediante un procedimiento conocido. Por ejemplo, en el caso de la película de revestimiento de resina orgánica formada por una capa de revestimiento, se puede aplicar un material de revestimiento orgánico que contiene una resina y un metal de válvula, etc. a la superficie de una lámina

de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mn por inmersión en caliente antes o después del contacto con vapor de agua, y a continuación se seca sin lavar con agua. Algunos ejemplos del procedimiento de aplicación incluyen un procedimiento de revestimiento con rodillo, un procedimiento de revestimiento por rotación, y un procedimiento de revestimiento por pulverización. En el caso de añadir un compuesto de metal de válvula al material de revestimiento orgánico, se puede añadir un ácido orgánico que tenga una función quelante al material de revestimiento orgánico de modo que el compuesto de metal de válvula pueda existir de forma estable en el material de revestimiento orgánico. En el caso de aplicación de un material de revestimiento orgánico que contiene una resina orgánica, un compuesto de metal de válvula, un fluoruro, y un fosfato a la superficie de una lámina de acero enchapada, una película de revestimiento (capa de reacción de interfase) que consiste en un producto de reacción de iones negativos inorgánicos tales como iones de flúor e iones fosfóricos con los metales contenidos en la lámina de acero enchapada o un metal de válvula se forma preferente y densamente sobre la superficie de la lámina de acero enchapada, sobre la que se forma una película de revestimiento de resina orgánica que incluye partículas dispersas de óxidos de metal de válvula, hidróxidos de metal de válvula, fluoruros de metal de válvula y fosfatos. Por el contrario, en el caso de la película de revestimiento de resina orgánica formada por una capa de laminado, una película de resina orgánica que contiene un metal de válvula o similar se puede laminar sobre la superficie de una lámina de acero enchapada.

De acuerdo con los procedimientos que se han descrito anteriormente, se puede ennegrecer una capa de metalización para producir una lámina de acero enchapada en negro excelente en la retención del aspecto en negro y la formabilidad por prensado.

El procedimiento de producción de la presente invención usa vapor de agua para el ennegrecimiento, de modo que se puede producir una lámina de acero enchapada en negro sin suponer una carga para el medio ambiente.

Además, en la lámina de acero enchapada en negro obtenida mediante el procedimiento de producción de la presente invención, el óxido en negro que imparte un tono en negro está presente no solo en la superficie de la capa de metalización sino también en el interior de la capa de metalización. De ese modo, la lámina de acero enchapada en negro obtenida mediante el procedimiento de producción de la presente invención puede mantener el aspecto en negro incluso cuando la superficie de la capa de metalización se araña y exhibe una excelente capacidad para mantener un aspecto en negro.

Además, en la lámina de acero enchapada en negro obtenida mediante el procedimiento de producción de la presente invención, el óxido en negro que imparte un tono en negro se dispersa en la capa de metalización sin formar una película individual. De ese modo, la lámina de acero enchapada en negro obtenida mediante el procedimiento de producción de la presente invención tiene una excelente formabilidad por prensado sin reducción en la adhesión de la capa de metalización. Como era de esperar, la lámina de acero enchapada en negro obtenida mediante el procedimiento de producción de la presente invención tiene una excelente resistencia a la corrosión similar a la resistencia a la corrosión de una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente.

Además, la lámina de acero enchapada en negro obtenida mediante el procedimiento de producción de la presente invención no tiene ninguna película de revestimiento, y por lo tanto se puede realizar soldadura puntual de la misma forma que en una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente habitual.

## 2. Procedimiento para producir un artículo formado de lámina de acero enchapada en negro

El procedimiento para producir un artículo formado de la lámina de acero enchapada en negro de la presente invención incluye 1) proporcionar una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente, 2) poner en contacto la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente con vapor de agua en un recipiente cerrado, y 3) formar la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente antes o después de 2).

[Primera etapa y segunda etapa]

La primera etapa y la segunda etapa anteriores son la misma que la primera etapa y la segunda etapa del procedimiento descrito anteriormente para producir una lámina de acero enchapada en negro.

[Tercera etapa]

La lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente se forma en la tercera etapa que se realiza antes o después de la segunda etapa. Específicamente, en el caso en el que la tercera etapa se realice después de la segunda etapa, se forma la lámina de acero enchapada en negro puesta en contacto con vapor de agua para obtener un artículo formado de lámina de acero enchapada en negro. Por otra parte, en el caso en el que la tercera etapa se realice antes que la segunda etapa, se forma la lámina de acero enchapada antes de ponerse en contacto con vapor de agua. En este caso, el artículo formado de lámina de acero enchapada se ennegrece por contacto del artículo formado de lámina de acero enchapada con vapor de agua en la segunda etapa realizada después de la formación.

El procedimiento para formar la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente no se limita particularmente y se puede seleccionar de forma apropiada entre procedimientos conocidos tales como procedimientos de prensado, perforación, y embutición.

5 Se puede producir un artículo formado de la lámina de acero enchapada en negro que exhibe una excelente capacidad para mantener un aspecto en negro y una excelente formabilidad por prensado mediante los procedimientos anteriores.

En el procedimiento de producción de la presente invención, el ennegrecimiento se realiza usando vapor de agua, y por lo tanto el artículo formado de lámina de acero enchapada en negro se puede producir sin suponer una carga para el medio ambiente.

10 Además, en el artículo formado de lámina de acero enchapada en negro obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención, el óxido en negro que imparte un tono en negro está presente no solo en la superficie de la capa de metalización sino también en el interior de la capa de metalización. De ese modo, el artículo formado de lámina de acero enchapada en negro obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención puede mantener el aspecto en negro incluso cuando la superficie de la capa de metalización se araña y exhibe una excelente capacidad para mantener un aspecto en negro.

15 Además, el artículo formado de la lámina de acero enchapada en negro obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención no tiene ninguna película de revestimiento, y por lo tanto se puede realizar soldadura puntual de la misma forma que en un artículo formado habitual de lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente.

20 **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención, pero el ámbito de la presente invención no se limita a los ejemplos.

**[Ejemplo Experimental 1]**

25 Se preparó una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que tiene una capa de metalización con un grosor de 3 a 100  $\mu\text{m}$  a partir de un sustrato de SPCC con un grosor de lámina de 1,2 mm. Se cambió la composición del baño de metalización (concentración de Zn, Al, Mg, Si, Ti y B) para preparar 30 tipos de láminas de acero enchapadas, cada una de las cuales tenía una capa de metalización con una composición diferente y un grosor diferente. La composición del baño de metalización y el grosor de la capa de metalización para cada uno de los 30 tipos de lámina de acero enchapada preparados se muestran en la Tabla 1. La composición del baño de metalización y la composición de la capa de metalización son las mismas.

[Tabla 1]

N.º de lámina de acero enchapada	Composición del baño de metalización (% en masa)					Grosor de la capa de metalización ( $\mu\text{m}$ )
	Al	Mg	Si	Ti	B	
1	1,0	3,0	-	-	-	10
2	6,0	3,0	-	-	-	
3	11,0	3,0	0,200	-	-	
4	6,0	1,5	-	-	-	
5	22,0	3,0	-	-	-	
6	2,3	2,3	0,005	-	-	
7	3,8	3,2	0,005	-	-	
8	6,0	6,0	-	-	-	
9	6,0	10,0	-	-	-	
10	6,0	3,0	0,005	-	-	
11	6,0	3,0	0,020	-	-	
12	6,0	3,0	2,000	-	-	

(continuación)

N.º de lámina de acero enchapada	Composición del baño de metalización (% en masa)					Grosor de la capa de metalización (µm)
	Al	Mg	Si	Ti	B	
13	6,0	3,0	-	0,001	-	
14	6,0	3,0	-	0,020	-	
15	6,0	3,0	-	0,100	-	
16	6,0	3,0	-	-	0,0005	
17	6,0	3,0	-	-	0,045	
18	6,0	3,0	-	0,001	0,0005	
19	6,0	3,0	-	0,001	0,045	
20	6,0	3,0	-	0,100	0,0005	
21	6,0	3,0	-	0,100	0,045	
22	6,0	3,0	0,020	0,020	-	
23	6,0	3,0	0,020	0,020	0,0005	
24	6,0	3,0	0,020	0,020	-	3
25	6,0	3,0	0,020	0,020	-	20
26	6,0	3,0	0,020	0,020	-	100
27	-	3,0	-	-	-	
28	30,0	3,0	-	-	-	
29	6,0	-	-	-	-	
30	6,0	15,0	-	-	-	10

5 La Figura 1A es una fotografía de microscopio electrónico que ilustra una sección transversal de la capa de metalización de la lámina de acero enchapada n.º 2. En la Figura 1A, "A" indica una parte correspondiente al Al primario, y "B" indica una parte que corresponde a la estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg.

10 La pieza de la lámina de acero enchapada preparada se puso en un aparato de tratamiento con humedad por calentamiento a alta temperatura y alta presión (Hisaka Works, Ltd.) para poner en contacto la capa de metalización con vapor de agua en las condiciones mostradas en las Tablas 2 a 4. En el tratamiento con humedad por calentamiento a alta temperatura y alta presión, las condiciones para poner en contacto la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente con vapor de agua se controlaron y se midieron de la siguiente forma. En lo que respecta a la temperatura, se insertó un termopar con un tubo de protección cerca de la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente situada en el aparato de tratamiento con humedad por calentamiento a alta temperatura y alta presión, y se registró el valor indicado por el termopar. La humedad relativa se midió mediante un termómetro de bulbo húmedo. En lo que respecta a la presión absoluta, se unió un pequeño manómetro de sistema de conversión de señal de corriente a la sección superior del aparato de tratamiento con humedad por calentamiento a alta temperatura y alta presión, y se registró el valor indicado por el manómetro. Se instaló un tanque auxiliar que comunica con el aparato de tratamiento con humedad por calentamiento a alta temperatura y alta presión a través de una válvula y un tubo con el fin de medir la concentración de oxígeno. El tanque auxiliar incluye un mecanismo de calentamiento y un mecanismo de refrigeración como también lo hace el aparato de tratamiento con humedad por calentamiento a alta temperatura y alta presión (cuerpo principal). La válvula se abrió y la atmósfera del cuerpo principal se fraccionó en el tanque auxiliar a través del tubo de comunicación mientras que la temperatura del tanque auxiliar se mantuvo igual que la del cuerpo principal. Después de eso, la válvula se cerró, solo se refrigeró el tanque auxiliar a temperatura normal para condensar vapor de agua, mediante lo cual la cantidad de vapor de agua se midió como la cantidad de agua, y el gas residual se analizó para determinar cuantitativamente la concentración de oxígeno en el tanque auxiliar. La concentración de oxígeno determinada cuantitativamente se convirtió en la concentración de oxígeno en el cuerpo principal determinando la concentración de vapor de agua en el cuerpo principal a partir de la cantidad de agua medida.

30 La Figura 1B es una fotografía de microscopio electrónico que ilustra una sección transversal de la capa de metalización de la lámina de acero enchapada del Ejemplo 5 después del tratamiento con vapor de agua. En la

Figura 1B, "A" indica una parte que corresponde al Al" primario, y "B" indica una parte que corresponde a la estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg. En la Figura 1B, por conveniencia de descripción, la región de metal oxidado también se clasifica en el mismo grupo que antes de la oxidación (una estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg y un Al" primario) en la figura. En la comparación entre la Figura 1A y la Figura 1B, se muestra que se produjeron cambios principalmente en la fase de Al.

La Figura 2A es una imagen de microscopio óptico de la sección transversal de la capa de metalización de la lámina de acero enchapada después de tratamiento con vapor de agua en el Ejemplo 5. La Figura 2B es una imagen de microscopio electrónico de barrido de una sección transversal en el mismo campo de visión que en la Figura 2A. Como se ilustra en las fotografías, los óxidos en negro existen no solo en la superficie sino también en el interior de la capa de metalización. Se observa que en cada una de las capas de metalización de las láminas de acero enchapadas en otros Ejemplos (Ejemplos 1 a 4, y 6 a 50), existieron óxidos en negro en el interior de la capa de metalización.

La luminosidad (valor L\*) de una superficie de capa de metalización se midió para cada una de las láminas de acero enchapadas después de tratamiento con vapor de agua (Ejemplos 1 a 50, y Ejemplos Comparativos 1 a 11) mediante reflectancia espectral con un medidor de diferencia de color espectroscópico (TC-1800, fabricado por Tokyo Denshoku Co., Ltd.), de acuerdo con la norma JIS K 5600. Las condiciones de medición se muestran a continuación:

Condiciones ópticas: procedimiento d/8° (sistema óptico de haz doble)  
 Campo visual: 2 grados  
 Procedimiento de medición: reflectometría  
 Luz estándar: C  
 Sistema de color: CIELAB  
 Longitud de onda de medición: 380 a 780 nm  
 Intervalo de longitud de onda de medición: 5 nm  
 Espectroscopio: red de difracción de 1.200/mm  
 Iluminación: lámpara halogenada (tensión: 12 V, potencia: 50 W, duración: 2.000 horas)  
 Área de medición: diámetro = 7,25 mm  
 Elemento de detección: fotomultiplicador (R928 fabricado por Hamamatsu Photonics K.K.)  
 Reflectancia: 0 a 150 %  
 Temperatura de medición: 23 °C  
 Placa estándar: Blanca.

Para cada una de las láminas de acero enchapadas después de tratamiento con vapor (Ejemplos 1 a 50 y Ejemplos Comparativos 1 a 11), tener un valor L\* de 35 menos se evaluó como "A", más de 35 y 40 o menos como "B", más de 40 y 60 o menos como "C", y más de 60 como "D".

La resistencia a la corrosión se evaluó para cada una de las láminas de acero enchapadas después de tratamiento con vapor de agua (Ejemplos 1 a 50 y Ejemplos Comparativos 1 a 11). Después de sellar las caras de los extremos de una pieza de muestra (150 mm de largo y 70 mm de ancho) cortada de cada una de las láminas de acero enchapadas, la pieza de muestra se sometió a ciclos repetidos que incluyeron una etapa de pulverización de agua con sal, una etapa de secado, y una etapa de humedecimiento en un ciclo (8 horas). La evaluación se realizó en base al número de ciclos cuando la proporción del área oxidada de color rojo alcanzó un 5 %. En la etapa de pulverización de agua con sal, se pulverizó una solución acuosa de NaCl al 5 % que tenía una temperatura de 35 °C en la pieza de muestra durante 2 horas. En la etapa de secado, la pieza de muestra se dejó reposar durante 4 horas en un entorno a una temperatura atmosférica de 60 °C y una humedad relativa de un 30 %. En la etapa de humedecimiento la pieza de muestra se mantuvo de en reposo durante 2 horas en un entorno a una temperatura atmosférica de 50 °C y una humedad relativa de un 95 %. La pieza de muestra que requiere más de 120 ciclos para que la producción de área oxidada de color rojo alcance un 5 % se evaluó como "A", 70 ciclos o más y 120 o menos como "B", y 70 ciclos o menos como "D".

La luminosidad y los resultados del ensayo de resistencia a la corrosión para la superficie de la capa de metalización de cada una de las láminas de acero enchapadas después de tratamiento con vapor de agua se muestran en las Tablas 2 a 4.

[Tabla 2]

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 1)	Condiciones para el contacto con vapor de agua						Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Gas de la atmósfera	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo 1	1	140	95	Ninguno	1	0,34	6	34(A)	95(B)
Ejemplo 2	1	95	95	Ar	2	0,10	140	37(B)	95(B)
Ejemplo 3	2	105	97	Ninguno	< 1	0,12	48	32(A)	120<(A)
Ejemplo 4	2	140	95	Ninguno	1	0,34	6	30(A)	120<(A)
Ejemplo 5	2	120	85	Ninguno	1	0,17	20	32(A)	120<(A)
Ejemplo 6	2	140	95	Ninguno	1	0,34	2	37(B)	120<(A)
Ejemplo 7	2	140	95	Ar	1	0,70	2	32(A)	120<(A)
Ejemplo 8	2	190	30	Ninguno	4	0,40	8	32(A)	120<(A)
Ejemplo 9	2	150	80	O <sub>2</sub>	6	0,38	3	35(A)	120<(A)
Ejemplo 10	2	150	80	O <sub>2</sub>	10	0,39	3	40(B)	120<(A)
Ejemplo 11	2	150	80	O <sub>2</sub>	13	0,40	3	55(C)	120<(A)
Ejemplo 12	2	95	95	N <sub>2</sub>	2	0,10	140	33(A)	120<(A)
Ejemplo 13	2	95	95	Ar	2	0,10	140	32(A)	120<(A)

(continuación)

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 1)	Condiciones para el contacto con vapor de agua						Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Gas de la atmósfera	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo 14	2	95	95	He	2	0,10	140	33(A)	120<(A)
Ejemplo 15	3	140	95	Ninguno	1	0,34	6	29(A)	120<(A)
Ejemplo 16	3	150	85	Ninguno	1	0,41	2	31(A)	120<(A)
Ejemplo 17	3	200	100	Ninguno	<1	1,64	0,25	29(A)	120<(A)
Ejemplo 18	3	350	100	Ninguno	<1	18,0	0,25	27(A)	120<(A)
Ejemplo 19	3	95	95	N <sub>2</sub>	2	0,10	140	31(A)	120<(A)
Ejemplo 20	3	95	95	Ar	2	0,10	140	31(A)	120<(A)
Ejemplo 21	3	95	95	Ar + N <sub>2</sub>	2	0,10	140	32(A)	120<(A)

[Tabla 3]

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 1)	Condiciones para el contacto con vapor de agua						Grado de neblina	Resistencia a la corrosión
		Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Gas de la atmósfera	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo 22	4	140	95	Ninguno	1	0,34	6	37(B)	73(B)
Ejemplo 23	4	95	95	Ar	2	0,10	140	38(B)	73(B)
Ejemplo 24	5	140	95	Ninguno	1	0,34	6	26(A)	120<(A)
Ejemplo 25	5	95	95	Ar	2	0,10	140	27(A)	120<(A)
Ejemplo 26	6	140	95	Ninguno	1	0,34	6	32(A)	78(B)
Ejemplo 27	6	95	95	Ar	2	0,10	140	35(A)	78(B)
Ejemplo 28	7	140	95	Ninguno	1	0,34	6	33(A)	120<(A)
Ejemplo 29	7	95	95	Ar	2	0,10	140	33(A)	120<(A)
Ejemplo 30	8	140	95	Ninguno	1	0,34	6	30(A)	120<(A)
Ejemplo 31	8	95	95	Ar	2	0,10	140	30(A)	120<(A)
Ejemplo 32	9	140	95	Ninguno	1	0,34	6	29(A)	120<(A)
Ejemplo 33	9	95	95	Ar	2	0,10	140	28(A)	120<(A)

(continuación)

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 1)	Condiciones para el contacto con vapor de agua							Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Gas de la atmósfera	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)			
Ejemplo 34	10	140	95	Ninguno	1	0,34	6	30(A)	120<(A)	
Ejemplo 35	11	140	95	Ninguno		0,34	6	30(A)	120<(A)	
Ejemplo 36	12	140	95	Ninguno		0,34	6	31(A)	120<(A)	
Ejemplo 37	13	140	95	Ninguno		0,34	6	30(A)	120<(A)	
Ejemplo 38	14	140	95	Ninguno		0,34	6	29(A)	120<(A)	
Ejemplo 39	15	140	95	Ninguno		0,34	6	30(A)	120<(A)	
Ejemplo 40	16	140	95	Ninguno		0,34	6	32(A)	120<(A)	
Ejemplo 41	17	140	95	Ninguno		0,34	6	29(A)	120<(A)	

[Tabla 4]

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 1)	Condiciones para el contacto con vapor de agua							Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Gas de la atmósfera	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)	Luminosidad (valor L*)		
Ejemplo 42	18	140	95	Ninguno	1	0,34	6	30(A)	120<(A)	
Ejemplo 43	19	140	95	Ninguno	1	0,34	6	31(A)	120<(A)	
Ejemplo 44	20	140	95	Ninguno	1	0,34	6	30(A)	120<(A)	
Ejemplo 45	21	140	95	Ninguno	1	0,34	6	29(A)	120<(A)	
Ejemplo 46	22	140	95	Ninguno	1	0,34	6	30(A)	120<(A)	
Ejemplo 47	23	140	95	Ninguno	1	0,34	6	31(A)	120<(A)	
Ejemplo 48	24	140	95	Ninguno	1	0,34	6	30(A)	120<(A)	
Ejemplo 49	25	140	95	Ninguno	1	0,34	6	30(A)	120<(A)	
Ejemplo 50	26	140	95	Ninguno	1	0,34	6	29(A)	120<(A)	
Ejemplo Comparativo 1	27	140	95	Ninguno	1	0,34	6	38(B)	60(D)	
Ejemplo Comparativo 2	27	95	95	Ar	2	0,10	140	38(B)	60(D)	
Ejemplo Comparativo 3	28	140	95	Ninguno	1	0,34	6	25(A)	120<(A)	
Ejemplo Comparativo 4	28	95	95	N <sub>2</sub>	2	0,10	140	26(A)	120<(A)	
Ejemplo Comparativo 5	29	140	95	Ninguno	1	0,34	6	39(B)	20(D)	
Ejemplo Comparativo 6	29	95	95	Ar	2	0,10	140	39(B)	20(D)	
Ejemplo Comparativo 7	30	140	95	Ninguno	1	0,34	6	28(A)	120<(A)	
Ejemplo Comparativo 8	30	95	95	Ar	2	0,10	140	26(A)	120<(A)	

(continuación)

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 1)	Condiciones para el contacto con vapor de agua						Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Gas de la atmósfera	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo Comparativo 9	2	140	80	O <sub>2</sub>	15	0,60	6	62(D)	Número de ciclo (cuenta repetida) 120<(A)
Ejemplo Comparativo 10	2	140	80	O <sub>2</sub>	18	0,60	6	65(D)	120<(A)
Ejemplo Comparativo 11	2	95	95	O <sub>2</sub>	20	0,10	140	71(D)	120<(A)

Como se muestra en las Tablas 2 a 4, las láminas de acero enchapadas en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 tuvieron una resistencia a la corrosión inferior debido al menor contenido de Al que el límite inferior de la capa de metalización. Las láminas de acero enchapadas en los Ejemplos Comparativos 5 y 6 tuvieron una resistencia a la corrosión inferior debido al menor contenido de Mg que el límite inferior de la capa de metalización. Cada una de las láminas de acero enchapadas en los Ejemplos Comparativos 3, 4, 7 y 8 no fueron enchapadas con un aspecto bello, dada la generación excesiva de óxidos (escoria) en la superficie del baño de metalización durante la producción de la lámina de acero enchapada que causó la unión de la escoria a la superficie de la capa de metalización, aunque tuvieron una buena resistencia a la corrosión. En las láminas de acero enchapadas de los Ejemplos Comparativos 9 a 11, la concentración de oxígeno durante el tratamiento con vapor de agua fue elevada, y por lo tanto no pudo producirse lo suficiente el ennegrecimiento. Por el contrario, las láminas de acero enchapadas de los Ejemplos 1 a 50 se ennegrecieron lo suficiente y la resistencia a la corrosión de las capas de metalización fue favorable.

Además, la adhesión de la capa de metalización también se evaluó para cada lámina de acero enchapada después del tratamiento con vapor de agua. La evaluación de la adhesión se realizó cortando una pieza de ensayo de cada lámina de acero enchapada después del tratamiento con vapor de agua, doblando 180° la pieza de ensayo (3 t), y realizando un ensayo de pelado de cinta de celofán para la parte doblada. En cualquiera de las láminas de acero enchapadas de los Ejemplos 1 a 50, la proporción de área pelada fue menos de un 10 %, y se confirmó que se mantuvo una adhesión de procesamiento favorable incluso después del tratamiento con vapor de agua.

A partir de los resultados anteriores se entiende que el procedimiento para producir una lámina de acero enchapada en negro de la presente invención puede producir una lámina de acero enchapada en negro que exhibe una excelente capacidad de mantener un aspecto en negro, una excelente formabilidad por prensado y resistencia a la corrosión.

**[Ejemplo Experimental 2]**

Una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que tiene una capa de metalización con un grosor de 10 µm se preparó a partir de un sustrato de SPCC con un grosor de lámina de 1,2 mm. Se cambió la composición del baño de metalización (concentración de Zn, Al, Mg, Si y Ti) para preparar 9 tipos de lámina de acero enchapada, cada uno de los cuales tenía una capa de metalización con una composición diferente. La composición del baño de metalización para cada uno de los 9 tipos de lámina de acero enchapada preparados se muestra en la Tabla 5. La composición del baño de metalización y la composición de la capa de metalización son las mismas.

[Tabla 5]

N.º de lámina de acero enchapada	Composición del baño de metalización (% en masa)				Grosor de la capa de metalización (µm)
	Al	Mg	Si	Ti	
31	6,0	3,0	0,020	0,020	10
32	11,0	3,0	0,200	-	
33	1,8	1,9	0,006	0,002	
34	2,3	2,3	0,005	-	
35	6,0	6,0	-	-	
36	6,0	10,0	-	-	
37	1,0	3,0	-	-	
38	15,0	3,0	-	-	
39	20,0	3,0	-	-	

Cada una de las láminas de acero enchapadas preparadas se puso en una incubadora (PV(H)-331; ESPEC CORP.) y se precalentó en una atmósfera bajo las condiciones que se muestran en las Tablas 6 y 7. A continuación, la lámina de acero enchapada precalentada se puso en el aparato de tratamiento con humedad por calentamiento a alta temperatura y alta presión para poner en contacto la capa de metalización con vapor de agua en las condiciones que se muestran en las Tablas 6 y 7.

La luminosidad superficial (valor L\*) de la capa de metalización para cada lámina de acero enchapada después del tratamiento con vapor de agua (Ejemplos 51 a 77) se midió usando el medidor de diferencia de color espectroscópico. También se realizó un ensayo de resistencia frente a la corrosión para cada una de las láminas de acero enchapadas después de tratamiento con vapor de agua (Ejemplos 51 a 77). La luminosidad y los resultados del ensayo de resistencia frente a la corrosión para la superficie de la capa de metalización de cada una de las láminas de acero enchapadas después de tratamiento con vapor de agua se muestran en las Tablas 6 y 7.

[Tabla 6]

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 5)	Pre calentamiento		Condiciones para el contacto con vapor de agua						Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Gas de la atmósfera	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo 51	31	Ninguno		145	85	Ninguno	4	0,35	1	43(C)	120<(A)
Ejemplo 52	31	Ninguno		95	95	Ar	1	0,10	48	47(C)	120<(A)
Ejemplo 53	31	200	10	145	85	Ninguno	4	0,35	1	31(A)	120<(A)
Ejemplo 54	31	250	6	95	95	Ar	1	0,10	48	33(A)	120<(A)
Ejemplo 55	31	250	6	145	85	Ninguno	4	0,35	1	30(A)	120<(A)
Ejemplo 56	31	250	2	145	85	Ninguno	4	0,35	1	38(B)	120<(A)
Ejemplo 57	31	250	1	145	85	Ninguno	4	0,35	1	42(C)	120<(A)
Ejemplo 58	32	Ninguno		145	85	Ninguno	4	0,35	1	42(C)	120<(A)
Ejemplo 59	32	Ninguno		95	95	Ar	1	0,10	48	44(C)	120<(A)
Ejemplo 60	32	200	10	145	85	Ninguno	4	0,35	1	28(A)	120<(A)
Ejemplo 61	32	250	6	95	95	Ar	1	0,10	48	30(A)	120<(A)
Ejemplo 62	33	Ninguno		145	85	Ninguno	4	0,35	1	52(C)	74(B)
Ejemplo 63	33	200	10	145	85	Ninguno	4	0,35	1	39(B)	74(B)

(continuación)

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 5)	Pre calentamiento		Condiciones para el contacto con vapor de agua						Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Gas de la atmósfera	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo 64	34	Ninguno	Ninguno	145	85	Ninguno	4	0,35	1	45(C)	78(B)
Ejemplo 65	34	Ninguno	Ninguno	95	95	Ar	1	0,10	48	46(C)	78(B)
Ejemplo 66	34	200	10	145	85	Ninguno	4	0,35	1	34(A)	78(B)
Ejemplo 67	34	250	6	95	95	Ar	1	0,10	48	33(A)	78(B)
Ejemplo 68	35	Ninguno	Ninguno	145	85	Ninguno	4	0,35	1	44(C)	120<(A)
Ejemplo 69	35	200	10	145	85	Ninguno	4	0,35	1	32(A)	120<(A)

[Tabla 7]

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 5)	Pre calentamiento		Condiciones para el contacto con vapor de agua							Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Gas de la atmósfera	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)			
Ejemplo 70	36	Ninguno		145	85	Ninguno	4	0,35	1	41(C)	120<(A)	
Ejemplo 71	36	200	10	145	85	Ninguno	4	0,35	1	31(A)	120<(A)	
Ejemplo 72	37	Ninguno		145	85	Ninguno	4	0,35	1	49(C)	95(B)	
Ejemplo 73	37	200	10	145	85	Ninguno	4	0,35	1	36(B)	95(B)	
Ejemplo 74	38	Ninguno		145	85	Ninguno	4	0,35	1	39(B)	120<(A)	
Ejemplo 75	38	200	10	145	85	Ninguno	4	0,35	1	30(A)	120<(A)	
Ejemplo 76	39	Ninguno		145	85	Ninguno	4	0,35	1	39(B)	120<(A)	
Ejemplo 77	39	200	10	145	85	Ninguno	4	0,35	1	29(A)	120<(A)	

5 Como se muestra en las Tablas 6 y 7, las láminas de acero enchapadas precalentadas antes del tratamiento con vapor en los Ejemplos 53 a 57, 60, 61, 63, 66, 67, 69, 71, 73, 75 y 77 se ennegrecieron lo suficiente en un corto periodo de tiempo en comparación con las que no tuvieron precalentamiento. En la evaluación de la adhesión para cada una de las láminas de acero enchapadas después de tratamiento con vapor de agua, no se encontró casi ningún pelado en ninguna de las láminas de acero enchapadas de los Ejemplos. Por lo tanto, se confirmó que se mantuvo una buena adhesión en el procesamiento después del tratamiento con vapor de agua.

A partir de los resultados anteriores se entiende que el tiempo requerido para el tratamiento con vapor de agua se puede acortar realizando un precalentamiento antes del tratamiento con vapor de agua.

**[Ejemplo Experimental 3]**

10 A partir de cada una de las láminas de acero enchapadas de los n.º 1, 4, y 24 de la Tabla 1, se cortaron 7 piezas de ensayo (500 mm x 500 mm). Además, a partir de tela no tejida de polipropileno que tiene un grosor de aproximadamente 0,7 mm, se cortaron 9 espaciadores planos (450 mm x 450 mm). Como se ilustra en la Figura 4, se formó un cuerpo laminado que incluyó 21 piezas de ensayo (láminas de acero enchapadas) y 9 espaciadores (tela no tejida). Mirando a la lámina de acero enchapada n.º 1, hay 3 partes en las que las láminas de acero enchapadas están directamente en contacto entre sí, y hay 3 partes en las que el espaciador se mantiene entre las láminas de acero enchapadas.

15

20 El cuerpo laminado se puso en el aparato de tratamiento con humedad por calentamiento a alta temperatura y alta presión, y se realizó el tratamiento con vapor de agua en las condiciones que se muestran en la Tabla 8.

[Tabla 8]

Condiciones	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)
A	115	95	1	0,17	34
B					24
C		85		0,15	36

25 La uniformidad de ennegrecimiento y la resistencia a la corrosión se evaluaron para cada pieza de ensayo después del tratamiento con vapor de agua. En primer lugar, se desmontó el cuerpo laminado y, para cada lámina de acero enchapada, se sacaron las piezas de ensayo (3 piezas en el lado inferior de la Figura 4) sometidas al tratamiento con vapor de agua en un estado en el que el espaciador no se mantuvo entre las láminas de acero enchapado y las piezas de ensayo (tres piezas en el lado superior en la Figura 4) sometidas al tratamiento con vapor de agua en un estado en el que el espaciador se mantuvo entre las láminas de acero enchapadas.

30 La luminosidad (valor L\*) en las partes periféricas (4 partes arbitrarias situadas a 20 mm en el interior de cada borde por pieza de ensayo) y las partes centrales (4 partes arbitrarias situadas cerca del centro por pieza de ensayo) se midió usando el medidor de diferencia de color espectroscópico para cada una de las 3 piezas de ensayo cuyas condiciones de tratamiento con vapor de agua fueron las mismas. El valor medio de las 3 piezas se calculó para cada una de las partes periféricas y las partes centrales. Y la diferencia, el valor  $\Delta L^*$ , del valor medio de los valores L\* en las partes centrales y el valor medio de los valores L\* en las partes periféricas, se usó como índice de evaluación de la uniformidad de ennegrecimiento. Cada pieza de ensayo se evaluó como "A" en el caso en el que el valor  $\Delta L^*$  fuera 5 o menos, "B" en el caso en el que el valor  $\Delta L^*$  fuera más de 5 y 10 o menos, "C" en el caso en el que el valor  $\Delta L^*$  fuera más de 10 y 15 o menos, y "D" en el caso en el que el valor  $\Delta L^*$  fuera más de 15.

35

Además, se cortó una pieza de ensayo de 70 mm x 150 mm de la parte central de cada pieza de ensayo, y se evaluó la resistencia a la corrosión en los mismos procedimientos que en el Ejemplo Experimental 1.

40 La luminosidad superficial de la capa de metalización y el resultado del ensayo de resistencia a la corrosión para cada pieza de ensayo después del tratamiento con vapor de agua se muestran en la Tabla 9.

[Tabla 9]

	Tratamiento con vapor de agua		Lámina de acero enchapada (referida a la Tabla 1)	Grado de negrura			Resistencia a la corrosión
	Condiciones	Espaciador		Luminosidad de la parte periférica (valor L*)	Luminosidad de la parte central (valor L*)	Diferencia de luminosidad (valor $\Delta L^*$ )	Número de ciclo (cuenta repetida)
Ejemplo 78	A	Presente	4	32	32	0(A)	120<(A)
Ejemplo 79	A	Ausente	4	33	78	45(D)	120<(A)
Ejemplo 80	A	Presente	24	30	30	0(A)	120<(A)
Ejemplo 81	A	Ausente	24	30	78	48(D)	120<(A)
Ejemplo 82	A	Presente	1	31	31	0(A)	120<(A)
Ejemplo 83	A	Ausente	1	30	79	49(D)	120<(A)
Ejemplo 84	B	Presente	4	35	35	0(A)	120<(A)
Ejemplo 85	B	Ausente	4	36	78	42(D)	120<(A)
Ejemplo 86	B	Presente	24	31	31	0(A)	120<(A)
Ejemplo 87	B	Ausente	24	32	77	45(D)	120<(A)
Ejemplo 88	B	Presente	1	32	33	1(A)	120<(A)
Ejemplo 89	B	Ausente	1	31	77	46(D)	120<(A)
Ejemplo 90	C	Presente	4	30	31	1(A)	120<(A)
Ejemplo 91	C	Ausente	4	30	78	48(D)	120<(A)
Ejemplo 92	C	Presente	24	31	32	1(A)	120<(A)
Ejemplo 93	C	Ausente	24	31	77	46(D)	120<(A)
Ejemplo 94	C	Presente	1	30	30	0(A)	120<(A)
Ejemplo 95	C	Ausente	1	30	78	48(D)	120<(A)

5 Como se muestra en la Tabla 9, en las piezas de ensayo (Ejemplos 79, 81, 83, 85, 87, 89, 91, 93, y 95) sometidas cada una al tratamiento con vapor de agua en un estado en el que el espaciador no se mantuvo entre las láminas de acero enchapadas, la negrura en las partes periféricas fue suficiente aunque, sin embargo, la negrura en las partes centrales fue insuficiente. Se considera que la razón es que las piezas de ensayo están en contacto entre sí sin ninguna separación y no puede alcanzar una cantidad suficiente de vapor de agua las partes centrales. Por otra parte, en las piezas de ensayo (Ejemplos 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, y 94) sometidas cada una al tratamiento con vapor de agua en un estado en el que el espaciador se mantuvo entre las láminas de acero enchapadas, se

ennegrecieron lo suficiente no solo las partes periféricas sino también las partes centrales, y la uniformidad de ennegrecimiento también fue favorable. En estas piezas de ensayo, no quedó ninguna traza del espaciador.

A partir de los resultados anteriores se entiende que se puede producir una lámina de acero enchapada en negro que exhibe un excelente aspecto y una excelente resistencia a la corrosión manteniendo un espaciador entre las láminas de acero enchapadas incluso en el caso en el que el tratamiento con vapor de agua se realice simultáneamente a una pluralidad de láminas de acero enchapadas.

**[Ejemplo Experimental 4]**

Una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que tiene una capa de metalización con un grosor de 10 µm se preparó a partir de un sustrato de SPCC con un grosor de lámina de 1,2 mm. Se cambió la composición del baño de metalización (concentración de Zn, Al, Mg, Si, Ti y B) para preparar 2 tipos de lámina de acero enchapada, cada uno de los cuales tenía una capa de metalización con una composición diferente. La composición del baño de metalización para cada uno de los 2 tipos de lámina de acero enchapada preparados se muestra en la Tabla 10. La composición del baño de metalización y la composición de la capa de metalización son las mismas.

[Tabla 10]

N.º de lámina de acero enchapada	Composición del baño de metalización (% en masa)					Grosor de la capa de metalización (µm)
	Al	Mg	Si	Ti	B	
40	6,0	3,0	0,020	0,020	0,0050	10
41	11,0	3,0	0,200	0,020	-	

Se aplicó cada líquido de tratamiento químico inorgánico mostrado en la Tabla 11 a la lámina de acero enchapada preparada, y la lámina de acero enchapada se puso en un horno eléctrico sin lavar con agua, y a continuación se calentó y se secó en unas condiciones en las que la temperatura de punto final de la placa fue de 120 °C para formar una película de revestimiento inorgánico sobre la superficie de la lámina de acero enchapada.

[Tabla 11]

N.º de tratamiento líquido	Compuesto de metal de válvula		Fosfato		Ácido orgánico	
	Tipo	Concentración (g/l)	Tipo	Concentración (g/l)	Tipo	Concentración (g/l)
1	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:4	-	-
2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:4	-	-
3	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:8	-	-	Ácido tánico	10
4	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:5	-	-	-	-
5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrO(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	V:5 Zr:6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:4	-	-
6	H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	Zr:6	-	-	-	-
7	Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Zr:6	-	-	-	-
8	HfF <sub>4</sub>	Hf:1	-	-	-	-
9	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Si:2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:4	-	-
10	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Al:1	-	-	-	-
11	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub>	W:3	-	-	-	-
12	Sol de ácido nióbbico	Nb:2	-	-	Ácido tartárico	10
13	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Ta:1	-	-	-	-
14	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	V:5 Zr:6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:4	-	-
15	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zr:10	-	-	-	-

La lámina de acero enchapada sobre la que se formó la película de revestimiento inorgánico se puso en el aparato de tratamiento con humedad por calentamiento a alta temperatura y alta presión para poner en contacto la capa de metalización con vapor de agua en las condiciones que se muestran en las Tablas 12 y 13.

- 5 Se midió la luminosidad superficial (valor  $L^*$ ) de la capa de metalización para cada lámina de acero enchapada (Ejemplos 96 a 127) después del tratamiento con vapor de agua usando el medidor de diferencia de color espectroscópico. Además, también se realizó el ensayo de resistencia a la corrosión para cada lámina de acero enchapada (Ejemplos 96 a 127) después del tratamiento con vapor de agua. El ensayo de resistencia a la corrosión se realizó por pulverización de una solución acuosa de NaCl que tenía una temperatura de 35 °C a la pieza de ensayo durante 12 horas de acuerdo con la norma JIS Z2371. El caso en el que la proporción de área de la generación de herrumbre de color blanco después de la pulverización fue un 0 % se evaluó como "A", el caso de más de un 0 % y un 10 % o menos se evaluó como "B", el caso de más de un 10 % y un 20 % o menos se evaluó como "C", y el caso de más de un 20 % se evaluó como "D".
- 10

La luminosidad superficial de la capa de metalización y el resultado del ensayo de resistencia a la corrosión para cada lámina de acero enchapada después del tratamiento con vapor de agua se muestran en las Tablas 12 y 13.

[Tabla 12]

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 10)	Tratamiento inorgánico		Condiciones para el contacto con vapor de agua					Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		N.º de líquido de tratamiento (referido a la Tabla 11)	Cantidad de unión de metal de válvula (mg/m <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo 96	40	1	Ti:60	110	80	4	0,12	24	34(A)	0(A)
Ejemplo 97		2	Ti:70						34(A)	0(A)
Ejemplo 98		3	Ti:80						34(A)	0(A)
Ejemplo 99		4	V:50						35(A)	0(A)
Ejemplo 100		5	V:50 Zr:60						34(A)	0(A)
Ejemplo 101		6	Zr:100						35(A)	0(A)
Ejemplo 102		7	Zr:60						36(B)	0(A)
Ejemplo 103		8	Hf:100						34(A)	0(A)
Ejemplo 104		9	Si:200						35(A)	0(A)
Ejemplo 105		10	Al:150						36(B)	0(A)
Ejemplo 106		11	W:90						34(A)	0(A)
Ejemplo 107		12	Nb:80						35(A)	0(A)

(continuación)

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 10)	Tratamiento inorgánico		Condiciones para el contacto con vapor de agua					Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		N.º de líquido de tratamiento (referido a la Tabla 11)	Cantidad de unión de metal de válvula (mg/m <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo 108		13	Ta:70						34(A)	0(A)
Ejemplo 109		14	V:60 Zr:72						35(A)	0(A)
Ejemplo 110		15	Zr:100						36(B)	0(A)
Ejemplo 111			Ninguno						32(A)	70(D)

[Tabla 13]

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 10)	Tratamiento inorgánico		Condiciones para el contacto con vapor de agua					Grado de negrura	Resistencia a la corrosión	
		N.º de líquido de tratamiento (referido a la Tabla 11)	Cantidad de unión de metal de válvula (mg/m <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)			
Ejemplo 112	41	1	Ti:60	110	80	4	0,12	24	Luminosidad (valor L*)	33(A)	0(A)
Ejemplo 113		2	Ti:70						35(A)	0(A)	
Ejemplo 114		3	Ti:80						35(A)	0(A)	
Ejemplo 115		4	V:50						34(A)	0(A)	
Ejemplo 116		5	V:50 Zr:60						33(A)	0(A)	
Ejemplo 117		6	Zr:100						36(B)	0(A)	
Ejemplo 118		7	Zr:60						35(A)	0(A)	
Ejemplo 119		8	Hf:100						36(B)	0(A)	
Ejemplo 120		9	Si:200						37(B)	0(A)	
Ejemplo 121		10	Al:150						35(A)	0(A)	
Ejemplo 122		11	W:90						35(A)	0(A)	
Ejemplo 123		12	Nb:80						34(A)	0(A)	

(continuación)

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 10)	Tratamiento inorgánico		Condiciones para el contacto con vapor de agua					Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		N.º de líquido de tratamiento (referido a la Tabla 11)	Cantidad de unión de metal de válvula (mg/m <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo 124		13	Ta:70						35(A)	0(A)
Ejemplo 125		14	V:60 Zr:72						34(A)	0(A)
Ejemplo 126		15	Zr:100						33(A)	0(A)
Ejemplo 127			Ninguno						31(A)	73(D)

Como se muestra en las Tablas 12 y 13, las láminas de acero enchapadas de los Ejemplos 96 a 110 y 112 a 126 sobre las que se formó la película de revestimiento inorgánico exhibieron una resistencia a la corrosión más excelente en comparación con las láminas de acero enchapadas de los Ejemplos 111 y 127 sobre las que no se formó la película de revestimiento inorgánico.

- 5 A partir de los resultados anteriores se entiende que la resistencia a la corrosión de una lámina de acero enchapada en negro se puede mejorar formando la película de revestimiento inorgánico.

**[Ejemplo Experimental 5]**

- 10 Las láminas de acero enchapadas n.º 40 y n.º 41 de la Tabla 10 se pusieron en el aparato de tratamiento de calor-humedad a alta temperatura y alta presión, y la capa de metalización se puso en contacto con vapor de agua en las condiciones que se muestran en la Tabla 14 para obtener una lámina de acero enchapada en negro.

[Tabla 14]

N.º de lámina de acero enchapada en negro	Lámina de acero enchapada (referida a la Tabla 10)	Condiciones para el contacto con vapor de agua					Grado de negrura
		Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)	Luminosidad (valor L*)
A	40	110	80	4	0,12	28	32(A)
B	41	110	85	3	0,12	28	32(A)

- 15 Se aplicó cada líquido de tratamiento químico orgánico que se muestra en la Tabla 15 a la lámina de acero enchapada en negro obtenida, y la lámina de acero enchapada en negro se puso en un horno eléctrico sin lavar con agua, y a continuación se calentó y se secó en unas condiciones en las que la temperatura de punto final de la placa fue de 160 °C para formar una película de revestimiento de resina orgánica sobre la superficie de la lámina de acero enchapada.

[Tabla 15]

N.º de líquido de tratamiento	Resina orgánica		Lubricante Concentración (g/l)	Compuesto de metal de válvula		Fosfato		Ácido orgánico	
	Tipo	Concentración (g/l)		Tipo	Concentración (g/l)	Tipo	Concentración (g/l)	Tipo	Concentración (g/l)
1	Resina de uretano	100	-	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
2	Resina epoxi	100	-	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
3	Resina de uretano	100	-	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:1	-	-	-	-
4	Resina acrílica	100	-	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:1	-	-	-	-
5	Resina de uretano	100	-	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrO(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	V:1 Zr:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
6	Resina de uretano	100	5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrO(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	V:1 Zr:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
7	Resina de poliolefina	100	-	Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Zr:1	-	-	-	-
8	Resina acrílica	100	-	HfF <sub>4</sub>	Hf:1	-	-	-	-
9	Resina de uretano	100	-	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Si:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
10	Resina de fluor	100	-	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Al:1	-	-	-	-
11	Resina de poliéster	100	-	-	-	-	-	Ácido tánico	10
12	Resina de uretano	100	-	Sol de ácido nióbbico	Nb:1	-	-	-	-
13	Resina de uretano	100	-	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Ta:1	-	-	-	-
14	Resina acrílica	100	-	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	V:1 Zr:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-

(continuación)

N.º de líquido de tratamiento	Resina orgánica		Lubricante	Compuesto de metal de válvula		Fosfato		Ácido orgánico	
	Tipo	Concentración (g/l)		Concentración (g/l)	Tipo	Concentración (g/l)	Tipo	Concentración (g/l)	
15	Resina de uretano	100	-	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zr:1	-	-	-	-

Lubricante: cera basada en polietileno (diámetro medio de partícula: 1,0 mm)

## ES 2 716 023 T3

5 Se realizaron el ensayo de resistencia a la corrosión y el ensayo de resistencia al desgaste para cada lámina de acero enchapada sobre la que se formó la película de revestimiento de resina orgánica y para cada lámina de acero enchapada sobre la que no se formó la película de revestimiento de resina orgánica (Ejemplos 128 a 159). El ensayo de resistencia a la corrosión se realizó por pulverización de una solución acuosa de NaCl que tenía una temperatura de 35 °C a la pieza de ensayo durante 12 horas de acuerdo con la norma JIS Z2371. En el ensayo de resistencia frente al desgaste, se sometió una pieza de 30 mm por 250 mm a ensayo de extracción de perlas (altura de perla: 4 mm, presión aplicada: 3,0 kN), y la superficie deslizante se observó visualmente después del ensayo. La pieza de ensayo con una proporción de área arañada en la superficie deslizante de un 0 % (sin arañar) se evaluó como "A", más de un 0 % y menos de un 5 % como "B", un 5 % o más y menos de un 10 % como "C", y un 10 % o más como "D".

10

Los resultados del ensayo de resistencia a la corrosión y el ensayo de resistencia al desgaste para cada lámina de acero enchapada se muestran en la Tabla 16.

[Tabla 16]

	Lámina de acero enchapada en negro (referida a la Tabla 14)	Tratamiento orgánico		Resistencia a la corrosión	Resistencia al desgaste
		N.º de tratamiento (referido a la Tabla 15)	Grosor de película (µm)	Proporción de área con herrumbre de color blanco (%)	Proporción de área arañada (%)
Ejemplo 128	A	1	2	0(A)	3(B)
Ejemplo 129		2	2	0(A)	9(C)
Ejemplo 130		3	2	0(A)	3(B)
Ejemplo 131		4	2	0(A)	6(C)
Ejemplo 132		5	2	0(A)	3(B)
Ejemplo 133		6	2	0(A)	0(A)
Ejemplo 134		7	2	0(A)	5(C)
Ejemplo 135		8	2	0(A)	6(C)
Ejemplo 136		9	2	0(A)	3(B)
Ejemplo 137		10	2	0(A)	2(B)
Ejemplo 138		11	2	0(A)	5(C)
Ejemplo 139		12	2	0(A)	3(B)
Ejemplo 140		13	2	0(A)	3(B)
Ejemplo 141		14	2	0(A)	6(C)
Ejemplo 142		15	2	0(A)	3(B)
Ejemplo 143		Ninguno		70(D)	90(D)

(continuación)

	Lámina de acero enchapada en negro (referida a la Tabla 14)	Tratamiento orgánico		Resistencia a la corrosión	Resistencia al desgaste
		N.º de tratamiento (referido a la Tabla 15)	Grosor de película (µm)	Proporción de área con herrumbre de color blanco (%)	Proporción de área arañada (%)
Ejemplo 144	B	1	2	0(A)	3(B)
Ejemplo 145		2	2	0(A)	8(C)
Ejemplo 146		3	2	0(A)	3(B)
Ejemplo 147		4	2	0(A)	6(C)
Ejemplo 148		5	2	0(A)	4(B)
Ejemplo 149		6	2	0(A)	0(A)
Ejemplo 150		7	2	0(A)	5(C)
Ejemplo 151		8	2	0(A)	6(C)
Ejemplo 152		9	2	0(A)	4(B)
Ejemplo 153		10	2	0(A)	2(B)
Ejemplo 154		11	2	0(A)	5(C)
Ejemplo 155		12	2	0(A)	3(B)
Ejemplo 156		13	2	0(A)	3(B)
Ejemplo 157		14	2	0(A)	5(C)
Ejemplo 158		15	2	0(A)	3(B)
Ejemplo 159		Ninguno		73(D)	90(D)

5 Como se muestra en la Tabla 16, las láminas de acero enchapadas de los Ejemplos 128 a 142 y 144 a 158 sobre las que se formó la película de revestimiento de resina orgánica exhibieron una resistencia a la corrosión y una resistencia al desgaste más excelente en comparación con la lámina de acero enchapada de los Ejemplos 143 y 159 sobre la que no se formó la película de revestimiento de resina orgánica.

A partir de los resultados anteriores se entiende que la resistencia a la corrosión y la resistencia al desgaste de una lámina de acero enchapada en negro se puede mejorar formando la película de revestimiento de resina orgánica.

**[Ejemplo Experimental 6]**

10 Se revistió la lámina de acero enchapada n.º 40 o n.º 41 de la Tabla 10 con un líquido de tratamiento químico orgánico mostrado en la Tabla 17, y se puso en un horno eléctrico sin lavar con agua de un modo tal que se calentara y secara en unas condiciones para que la temperatura de la placa alcanzara 160 °C. Por lo tanto, se formó una película de revestimiento de resina orgánica (película de revestimiento de resina basada en uretano) sobre la

superficie de la lámina de acero enchapada. El polirol basado en éter para uso fue polipropilenglicol. El polirol basado en éster para uso fue ácido adípico. El poliisocianato para uso fue diisocianato de tolieno hidrogenado.

[Tabla 17]

N.º de líquido de tratamiento	Resina basada en uretano			Compuesto de metal de válvula		Fosfato		Fenol polivalente	
	Proporción de poliol (% en masa)		Concentración (g/l)	Tipo	Concentración (g/l)	Tipo	Concentración (g/l)	Tipo	Concentración (g/l)
	Basado en éter (polipropilenglicol)	Basado en éster (ácido adipico)							
16	5	95	100	-	-	-	-	-	-
17	5	95	100	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
18	5	95	100	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
19	5	95	100	ZrO (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zr:1	-	-	-	-
20	5	95	100	HfF <sub>4</sub>	Hf:1	-	-	-	-
21	5	95	100	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Si:1	-	-	-	-
22	5	95	100	Sol de ácido nióbio	Nb:1	-	-	-	-
23	5	95	100	Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Al:1	-	-	-	-
24	5	95	100	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Ta:1	-	-	-	-
25	5	95	100	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
26	5	95	100	-	-	-	-	Ácido tánico	10
27	30	70	100	-	-	-	-	-	-
28	30	70	100	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
29	30	70	100	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
30	30	70	180	ZrO (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zr:1	-	-	-	-
31	30	70	100	-	-	-	-	Ácido tánico	10
32	0	100	100	-	-	-	-	-	-
33	0	100	100	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-

(continuación)

N.º de líquido de tratamiento	Resina basada en uretano		Compuesto de metal de válvula	Fosfato		Fenol polivalente	
	Proporción de poliol (% en masa)			Tipo	Concentración (g/l)	Tipo	Concentración (g/l)
	Basado en éter (polipropilenglicol)	Basado en éster (ácido adipico)					
34	0	100	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
35	0	100	ZrO (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-	-	-	-
36	0	100	-	-	-	Ácido tánico	10
37	2	98	-	-	-	-	-
38	35	65	-	-	-	-	-
39	2	98	-	-	-	Ácido tánico	10
40	35	65	-	-	-	Ácido tánico	10

## ES 2 716 023 T3

La lámina de acero enchapada que tiene la película de revestimiento de resina orgánica se puso en un aparato de tratamiento de calor-humedad alta temperatura y alta presión, y la capa de metalización se puso en contacto con vapor de agua en las condiciones que se muestran en las Tablas 18 y 19.

- 5 Se midió la luminosidad superficial (valor  $L^*$ ) de la capa de metalización para cada lámina de acero enchapada (Ejemplos 160 a 209) después del tratamiento con vapor de agua usando el medidor de diferencia de color espectroscópico. Además, también se realizó el ensayo de resistencia a la corrosión para cada lámina de acero enchapada (Ejemplos 160 a 209) después del tratamiento con vapor de agua.

La luminosidad superficial de la capa de metalización y el resultado del ensayo de resistencia a la corrosión para cada lámina de acero enchapada después del tratamiento con vapor de agua se muestran en las Tablas 18 y 19.

[Tabla 18]

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 10)	Tratamiento orgánico		Condiciones para el contacto con vapor de agua					Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		N.º de líquido de tratamiento (referido a la Tabla 17)	Grosor de la película (µm)	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo 160	40	16	2	110	90	4	0,13	21	31(A)	Proporción de área con herrumbre de color blanco (%)
Ejemplo 161		17	2						32(A)	4(B)
Ejemplo 162		18	2						32(A)	3(B)
Ejemplo 163		19	2						31(A)	4(B)
Ejemplo 164		20	2						32(A)	4(B)
Ejemplo 165		21	2						32(A)	4(B)
Ejemplo 166		22	2						31(A)	3(B)
Ejemplo 167		23	2						31(A)	4(B)
Ejemplo 168		24	2						33(A)	4(B)
Ejemplo 169		25	2						32(A)	3(B)
Ejemplo 170		26	2						33(A)	0(A)
Ejemplo 171	27	2	31(A)	9(C)						

(continuación)

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 10)	Tratamiento orgánico		Condiciones para el contacto con vapor de agua					Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		N.º de líquido de tratamiento (referido a la Tabla 17)	Grosor de la película (µm)	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo 172		28	2						31(A)	3(B)
Ejemplo 173		29	2						31(A)	3(B)
Ejemplo 174		30	2						30(A)	3(B)
Ejemplo 175		31	2						30(A)	0(A)
Ejemplo 176		32	2						33(A)	20(D)
Ejemplo 177		33	2						32(A)	15(D)
Ejemplo 178		34	2						33(A)	14(D)
Ejemplo 179		35	2						31(A)	15(D)
Ejemplo 180		36	2						31(A)	13(D)
Ejemplo 181		37	2						33(A)	15(D)
Ejemplo 182		38	2						32(A)	15(D)
Ejemplo 183		39	2						33(A)	10(D)
Ejemplo 184		40	2						31(A)	10(D)

[Tabla 19]

	Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 10)	Tratamiento orgánico		Condiciones para el contacto con vapor de agua					Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
		N.º de líquido de tratamiento (referido a la Tabla 17)	Grosor de la película (µm)	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo 185	41	16	2	110	90	4	0,13	21	32(A)	Proporción de área con herrumbre de color blanco (%)
Ejemplo 186		17	2						31(A)	4(B)
Ejemplo 187		18	2						33(A)	4(B)
Ejemplo 188		19	2						32(A)	3(B)
Ejemplo 189		20	2						33(A)	3(B)
Ejemplo 190		21	2						30(A)	3(B)
Ejemplo 191		22	2						32(A)	4(B)
Ejemplo 192		23	2						31(A)	3(B)
Ejemplo 193		24	2						30(A)	3(B)
Ejemplo 194		25	2						32(A)	4(B)
Ejemplo 195		26	2						33(A)	0(A)
Ejemplo 196		27	2						32(A)	8(C)
Ejemplo 197		28	2						33(A)	4(B)

		Lámina de acero metalizada (referida a la Tabla 10)	Tratamiento orgánico		Condiciones para el contacto con vapor de agua					Grado de negrura	Resistencia a la corrosión
			N.º de líquido de tratamiento (referido a la Tabla 17)	Grosor de la película (µm)	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)	Concentración de oxígeno (%)	Presión absoluta (MPa)	Tiempo de tratamiento (horas)		
Ejemplo 198			29	2						32(A)	Proporción de área con herrumbre de color blanco (%)
Ejemplo 199			30	2						31(A)	4(B)
Ejemplo 200			31	2						32(A)	0(A)
Ejemplo 201			32	2						31(A)	25(D)
Ejemplo 202			33	2						33(A)	17(D)
Ejemplo 203			34	2						32(A)	15(D)
Ejemplo 204			35	2						30(A)	14(D)
Ejemplo 205			36	2						32(A)	12(D)
Ejemplo 206			37	2						32(A)	17(D)
Ejemplo 207			38	2						33(A)	14(D)
Ejemplo 208			39	2						31(A)	11(D)
Ejemplo 209			40	2						33(A)	13(D)

(continuación)

5 En el presente Ejemplo Experimental, se formó la película de revestimiento de resina orgánica sobre la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente, y después de eso la lámina de acero enchapada sobre la que se formó la película de revestimiento de resina orgánica se puso en contacto con vapor de agua para ennegrecer. En este caso, en ocasiones ocurre que la resistencia a la corrosión no se puede mejorar lo suficiente incluso cuando se forma la película de revestimiento de resina orgánica (véanse los Ejemplos 176 a 184 y 201 a 209). Por otra parte, la resistencia a la corrosión de las láminas de acero enchapadas en negro de los Ejemplos 160 a 175 y 185 a 200 sobre las que se formó una película de revestimiento de resina de una resina de uretano obtenida por combinación de un poliálcool basado en éter y un poliálcool basado en éster en una proporción predeterminada mejoró lo suficiente.

10 **Aplicabilidad industrial**

La lámina de acero enchapada en negro de la presente invención exhibe una excelente propiedad de diseño, capacidad para mantener un aspecto en negro, formabilidad por prensado, y resistencia a la corrosión y por lo tanto es útil como lámina de acero enchapada para usarse, por ejemplo, para un material para tejados o material para exteriores de un edificio, un electrodoméstico, un automóvil, o similar.

15

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de una lámina de acero enchapada en negro, que comprende:
  - 5 proporcionar una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que comprende una capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que comprende un 1,0 % en masa o más y un 22,0 % en masa o menos de Al y un 1,5 % en masa o más y un 10,0 % en masa o menos de Mg; y
  - poner en contacto la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente con vapor de agua en un recipiente cerrado, en el que: la concentración de oxígeno en el recipiente cerrado es un 13 % o menos.
- 10 2. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además formar una película de revestimiento inorgánico sobre una superficie de la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente.
- 15 3. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la película de revestimiento inorgánico comprende uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en un óxido de un metal de válvula, un oxoato de un metal de válvula, un hidróxido de un metal de válvula, un fosfato de un metal de válvula, y un fluoruro de un metal de válvula, en el que el metal de válvula es uno o más átomos seleccionados entre el grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si, y Al.
- 20 4. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además formar una película de revestimiento de resina orgánica sobre una superficie de la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente.
- 25 5. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con la reivindicación 4, en el que:
  - una resina orgánica comprendida en la película de revestimiento de resina orgánica es resina basada en uretano obtenida por reacción de polioles que consisten en un poliol basado en éter y un poliol basado en éster con poliisocianato,
  - siendo la proporción del poliol basado en éter en los polioles de un 5 a un 30 % en masa.
- 30 6. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la película de revestimiento de resina orgánica comprende además un fenol polivalente.
- 35 7. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la película de revestimiento de resina orgánica comprende un lubricante.
8. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la película de revestimiento de resina orgánica comprende uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en un óxido de metal de válvula, un oxoato de metal de válvula, un hidróxido de metal de válvula, un fosfato de metal de válvula, y un fluoruro de metal de válvula, en el que el metal de válvula es uno o más átomos seleccionados entre el grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si, y Al.
9. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la película de revestimiento de resina orgánica es una capa de laminado o una capa de revestimiento.
- 40 10. El procedimiento de producción de una lámina de acero enchapada en negro de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la película de revestimiento de resina orgánica es una película de revestimiento transparente.
11. Un procedimiento de producción de un artículo formado de una lámina de acero enchapada en negro, que comprende:
  - 45 proporcionar una lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que comprende una capa enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente que comprende un 1,0 % en masa o más y un 22,0 % en masa o menos de Al y un 1,5 % en masa o más y un 10,0 % en masa o menos de Mg;
  - poner en contacto la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente con vapor de agua en un recipiente cerrado; y
  - 50 formar la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente antes o después de poner en contacto la lámina de acero enchapada con Zn que contiene Al y Mg por inmersión en caliente con el vapor de agua, en el que: la concentración de oxígeno en el recipiente cerrado es un 13 % o menos.

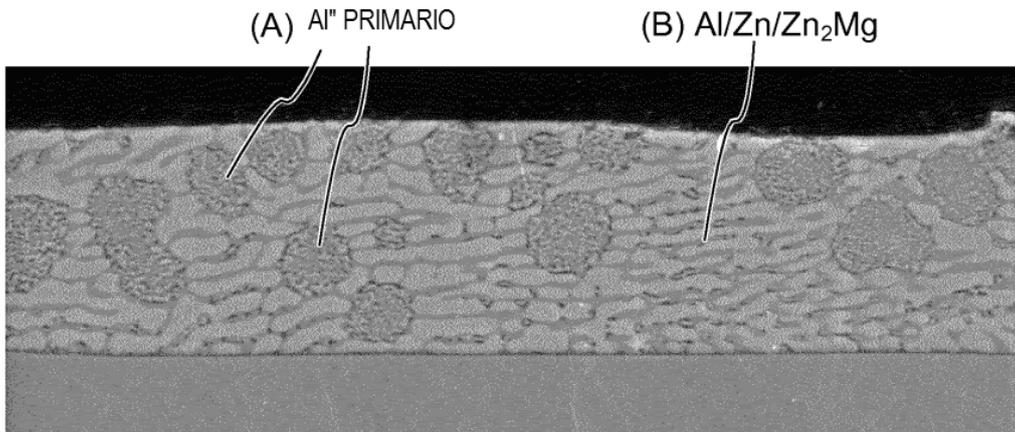


FIG. 1A

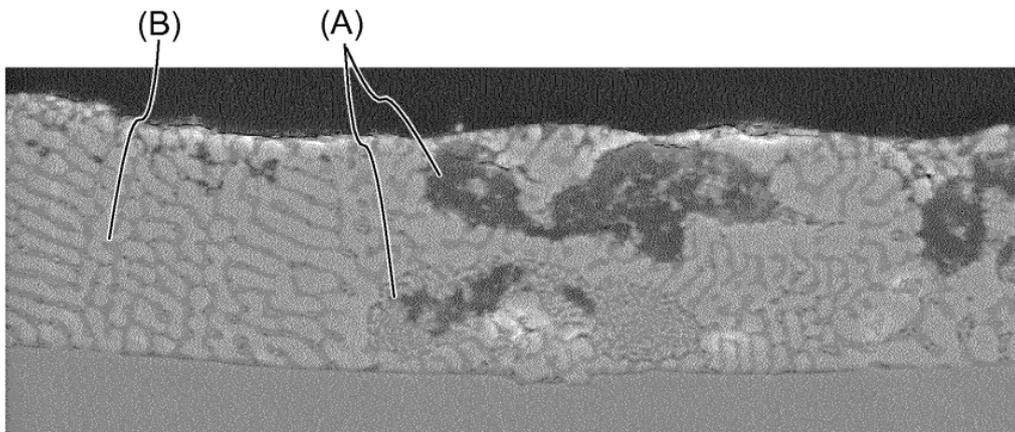


FIG. 1B

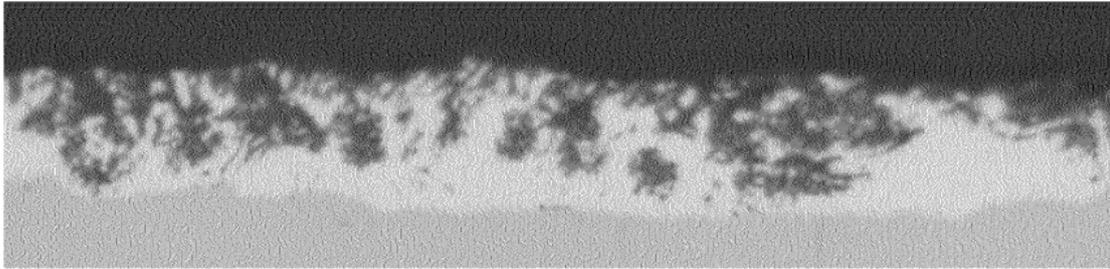


FIG. 2A

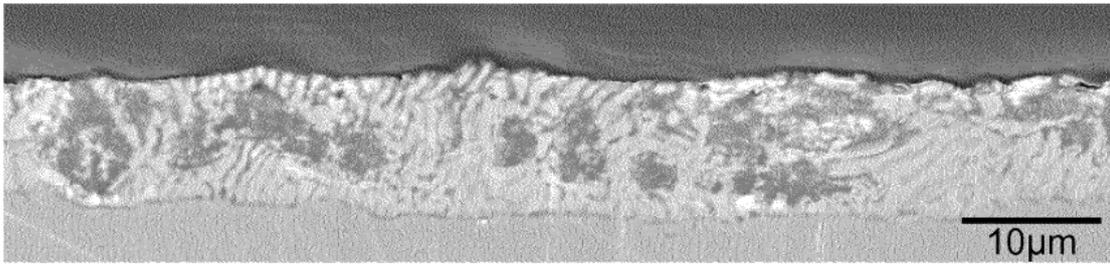


FIG. 2B

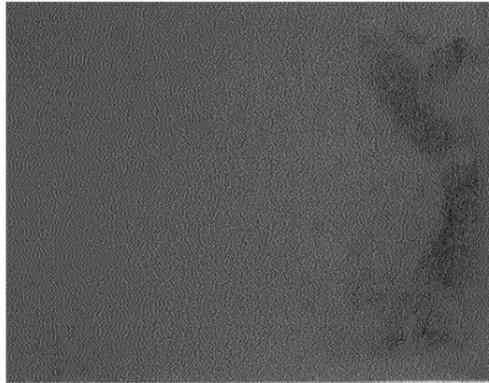


FIG. 3A

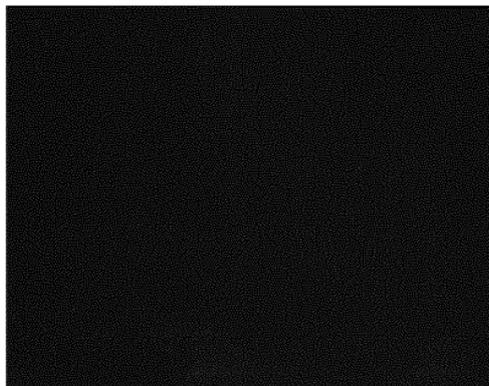


FIG. 3B

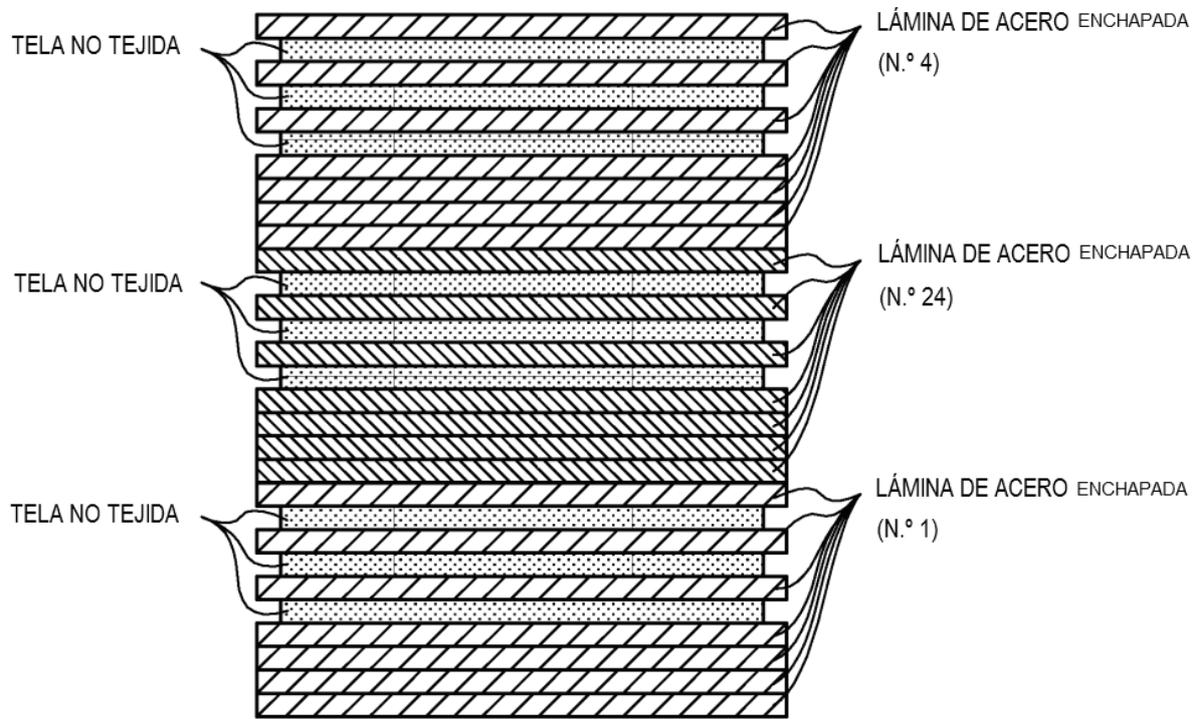


FIG. 4