

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 760**

51 Int. Cl.:

C23C 28/00	(2006.01)
B32B 15/01	(2006.01)
C23C 2/08	(2006.01)
C23C 2/28	(2006.01)
C23C 22/36	(2006.01)
C25D 11/36	(2006.01)
C23C 2/26	(2006.01)
C25D 5/50	(2006.01)
C25D 9/08	(2006.01)
C23C 22/78	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2015 PCT/JP2015/078648**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2016 WO16056627**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2015 E 15848678 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3205744**

54 Título: **Chapa de acero tratada mediante conversión química y método para producirla**

30 Prioridad:

09.10.2014 JP 2014207921

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

12.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TANI YOSHIAKI;
HIRANO SHIGERU;
TACHIKI AKIRA;
YANAGIHARA MORIO;
KAWABATA MAKOTO y
YOKOYA HIROKAZU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 730 760 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

Chapa de acero tratada mediante conversión química y método para producirla

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a una chapa de acero tratada químicamente y a un método para producir una chapa de acero con tratamiento químico.

Se reivindica la prioridad sobre la solicitud de patente japonesa número 2014-207921, registrada el 9 de octubre de 2014, cuyo contenido se incorpora a este documento como referencia.

Técnica relacionada

10 Cuando se usa un metal de manera continua, existe el problema de que se pueda producir su corrosión. En la técnica relacionada se sugieren varias tecnologías para evitar que se produzca corrosión en un metal. Ejemplos de tecnologías sugeridas son la tecnología consistente en realizar un revestimiento de la chapa de metal y la tecnología de realizar varios tratamientos de la superficie de una chapa metálica o su revestimiento.

15 Aquí, se usa para fabricar un recipiente metálico destinado a conservar bebidas o alimentos una chapa de acero recubierta de níquel, o una chapa de acero recubierta de estaño, o una chapa de acero recubierta de una aleación a base de estaño.

20 En el caso de usar una chapa de acero recubierta de Ni, o una chapa de acero recubierta de Sn, o una chapa de acero recubierta de una aleación a base de Sn, como chapa de acero para recipientes metálicos (a partir de ahora denominados "recipientes de chapa de acero") que están destinados a conservar bebidas o alimentos, se realiza un tratamiento químico de la superficie de la chapa de acero con cromo hexavalente con el fin de asegurar la adherencia entre la chapa de acero y un revestimiento o una película, y la resistencia a la corrosión en muchos casos. El tratamiento químico que emplea una disolución que contiene cromo hexavalente se denomina cromado.

25 Sin embargo, el cromo hexavalente que se usa en el tratamiento de cromado es dañino desde el punto de vista medioambiental y, en consecuencia, se ha desarrollado un tratamiento químico mediante película de Zr-fósforo como sustituto del tratamiento de cromado que se realiza para la chapa de acero para recipientes en la técnica relacionada. Por ejemplo, el documento de patente 1 describe una chapa de acero para recipientes que incluye una película de tratamiento químico que contiene Zr, ácido fosfórico, una resina fenólica y similares.

Documentos de la técnica anterior

Documento de patente 1. Solicitud de patente no examinada japonesa, primera publicación número 2007-284789

30 El documento de la patente japonesa JP 2014-095121 describe una chapa de acero producida utilizando un líquido de proceso, para recipientes que incluyen una capa de estaño que cubre al menos una parte de la superficie de la chapa de acero, con una película dispuesta sobre la superficie de la capa de estaño, que contiene un compuesto de Zr, un compuesto de Si y un compuesto de ácido nítrico en cantidades de Zr de 3-40 mmol/l, de Si de 3-30 mmol/l, de NO de 10-100 mmol/l y de F de menos de 0,1 mmol/l. El documento de la patente japonesa 2003-063518 A describe un acero DI que se puede obtener por embutición y planchado, (DI, del inglés "drawing and ironing"), en el que se forma, en las superficies interior y exterior de la placa de acero que constituye la lata DI una película, mediante tratamiento de conversión química, que contiene fósforo (P), un metal (M) y una resina orgánica (R).

Descripción de la invención**Problemas a resolver por la invención**

40 En el caso de usar la chapa de acero tratada químicamente, en la que se forma la película de tratamiento químico descrita en el documento de patente 1 sobre la chapa de acero recubierta con Sn, como chapa de acero para recipientes destinados a almacenar contenidos ácidos, tales como una fruta ácida, es posible usar la chapa de acero tratada químicamente en un estado tal en el que la película de tratamiento químico y el contenido se pongan en contacto directo entre sí sin necesidad de realizar un revestimiento sobre la superficie de la película de tratamiento químico. Puesto que no se realiza un revestimiento sobre la superficie de la película de tratamiento químico, el Sn eluido de la chapa de acero revestida con Sn y el O₂ del contenido reaccionan y de este modo es posible evitar la oxidación del contenido.

45 Sin embargo, como resultado del estudio de los presentes inventores, los mismos han obtenido el hallazgo siguiente. Puesto que la película de tratamiento químico, cuya superficie no se somete a revestimiento, se decolora y se vuelve amarilla (amarilleamiento), a medida que pasa el tiempo, hay un problema: el aspecto exterior se deteriora.

50 Además, en el caso de usar la chapa de acero tratada químicamente, en la que se forma la película de tratamiento químico descrita en el documento de patente 1 sobre la superficie de chapa de acero recubierta con Sn, como en el caso de chapa de acero para recipientes, se necesita que la chapa de acero tratada químicamente tenga resistencia

adicional frente a la corrosión.

La invención se ha realizado considerando las circunstancias descritas previamente, y un objeto de la misma es proporcionar una chapa de acero con tratamiento químico que tiene excelentes resistencia al amarilleamiento y resistencia a la corrosión, y un método para producir la chapa de acero tratada químicamente.

5 Medios de resolución del problema

La invención emplea los medios siguientes para resolver los problemas previamente mencionados y para conseguir el objetivo.

- (1) Según un aspecto de la invención, se define una chapa de acero tratada químicamente en la reivindicación 1.
- 10 (2) En la chapa de acero tratada químicamente según (1), la capa de tratamiento químico contiene 0,08 mg/m² o menos de compuestos de Zr en términos de la cantidad de metal Zr.
- (3) En la chapa de acero tratada químicamente según (2), la capa de tratamiento químico puede contener 0,06 mg/m² o menos de compuestos de Zr en términos de la cantidad de metal Zr.
- 15 (4) En la chapa de acero tratada químicamente según cualquiera de los apartados (1) a (3), la capa de tratamiento químico puede contener 0,02 mg/m² o más de compuestos de Zr en términos de la cantidad de metal Zr.
- (5) En la chapa de acero tratada químicamente según cualquiera de los apartados (1) a (4), la capa de tratamiento químico puede contener 4 mg/m² o menos de compuestos de fosfato, en términos de la cantidad de P.
- 20 (6) En la chapa de acero tratada químicamente según cualquiera de los apartados (1) a (5), la capa de tratamiento químico puede contener menos de 1 mg/m² de compuestos de fosfato, en términos de la cantidad de P.
- (7) En la chapa de acero tratada químicamente según cualquiera de los apartados (1) a (6), la capa de tratamiento químico puede contener 0,03 mg/m² o más de compuestos de fosfato, en términos de la cantidad de P.
- 25 (8) En la chapa de acero tratada químicamente según cualquiera de los apartados (1) a (7), cuando se establece una variación ΔIA del índice de amarilleamiento en un punto de medida de una superficie externa de la capa de tratamiento químico entre antes y después del almacenamiento durante 4 semanas en un medio a una temperatura de 40 °C y con una humedad de 80 %, el valor medio de los ΔIA obtenidos en los puntos de medida incluidos en un área unitaria de la superficie externa puede ser menor de 1,7.
- 30 (9) En la chapa de acero tratada químicamente según cualquiera de los apartados (1) a (8), el contenido total de Sn de la capa de aleación Fe-Sn y de la capa de Sn puede ser de 0,5 a 13 g/m² en términos de la cantidad de metal Sn.
- (10) En la chapa de acero tratada químicamente según cualquiera de los apartados (1) a (9), la superficie de la capa de tratamiento químico puede ser no revestida con una película o un revestimiento.
- 35 (11) Según otro aspecto de la invención, el método para producir una chapa de acero tratada químicamente incluye: un proceso de recubrimiento para formar una capa de revestimiento de Sn que contiene de 0,1 a 15 g/m² de Sn en términos de la cantidad de Sn metálico sobre la superficie de la chapa de acero; un proceso de reflujo para formar una capa de aleación de Fe y Sn y una capa de Sn realizando un tratamiento de reflujo a la capa de revestimiento de Sn; y un proceso de tratamiento químico para formar una capa de tratamiento químico sobre la capa de Sn llevando a cabo un tratamiento electroquímico en un líquido de tratamiento químico, que contiene de 10 ppm a menos de 500 ppm de iones Zr, de 10 a 20000 ppm de iones F, de 10 a 3000 ppm de iones fosfato y de 100 a 30000 ppm en total entre iones nitrato e iones sulfato y en el que se fija una temperatura igual o mayor de 5 °C y menor de 90 °C, en condiciones de una densidad de corriente de 0,5 a 20 A/dm² y un tiempo de tratamiento electroquímico de 0,05 a 10 segundos, o bien realizando un tratamiento de inmersión en el líquido de tratamiento líquido durante un tiempo de inmersión de 0,2 a 100 segundos.
- 40 (12) En el método de producción de la chapa de acero tratada químicamente según el apartado (11), el líquido de tratamiento químico puede contener de 100 ppm a menos de 500 ppm de iones Zr, de 100 a 17000 ppm de iones F, de 20 a 2000 ppm de iones fosfato y de 1000 a 20000 ppm en total entre iones nitrato e iones sulfato.
- 45
- 50

Efectos de la invención

Según los aspectos (de la invención) es posible proporcionar una chapa de acero tratada químicamente que tiene

unas excelentes resistencia al amarilleamiento y resistencia a la corrosión, y un método para producir la chapa de acero tratada químicamente.

Breve descripción de los dibujos

5 La figura 1A es una vista que muestra de manera esquemática un ejemplo de chapa de acero tratada químicamente en la cual se forman una capa de aleación de Fe y Sn, una capa de Sn y una capa de tratamiento químico sobre una única superficie de la chapa de acero.

La figura 1B es una vista que muestra de manera esquemática un ejemplo de la chapa de acero tratada químicamente en la cual se forman una capa de aleación de Fe y Sn, una capa de Sn y una capa de tratamiento químico sobre ambas superficies de la chapa de acero.

10 La figura 2 es un diagrama de flujo que muestra un ejemplo de un flujo de un método para producir la chapa de acero tratada químicamente.

La figura 3 es un gráfico que muestra el resultado del ejemplo 1

Realizaciones de la invención

15 A continuación, se describirá con detalle una realización preferida de la invención haciendo referencia a los dibujos que la acompañan. Además, en esta realización, se dará la misma referencia numeral a los elementos constituyentes que tienen la misma configuración y se omitirá una descripción redundante de los mismos.

Con respecto a la configuración de la chapa de acero tratada químicamente

20 En primer lugar, se describirá con detalle la configuración de una chapa de acero tratada químicamente según una realización de la invención, haciendo referencia a las figuras 1A y 1B. Las figuras 1A y 1B muestran esquemáticamente la estructura en capas de la chapa de acero tratada químicamente según esta realización, cuando se ve lateralmente.

25 Como se muestra en las figuras 1A y 1B, la chapa de acero tratada químicamente 10 según esta realización incluye una chapa de acero 103, una capa de aleación Fe-Sn 105a, una capa de Sn 105b y una capa de tratamiento químico 107. Además, la capa de aleación Fe-Sn 105a, la capa de Sn 105b y la capa de tratamiento químico 107 se pueden formar sobre una única superficie de la chapa de acero 103, como se muestra en la figura 1A o se pueden formar sobre ambas superficies de la chapa de acero 103, como se muestra en la figura 1B.

En relación a la chapa de acero 103

30 La chapa de acero 103 se usa como metal de base de la chapa de acero tratada químicamente 10 según esta realización. Con respecto a la chapa de acero 103 que se usa en esta realización, se puede usar, sin limitaciones particulares, una chapa de acero conocida 103 que se usa como chapa de acero para recipientes. Además, con respecto al método para producir la chapa de acero 103 y al material de la misma, se puede usar, sin limitaciones particulares, una chapa de acero 103 que se produce a partir de un procedimiento típico de producción de pletina como el procedimiento conocido que incluye laminado en caliente, decapado, laminado en frío, recocido y templado por laminación en frío.

35 Es preferible que el espesor de la chapa de acero 103 sea de 0,05 a 1 mm teniendo en cuenta la viabilidad y eficiencia económica, en el caso de que la chapa de acero se esté usando para recipientes.

En relación a la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b

40 La capa de aleación Fe-Sn 105a se forma sobre una superficie de la chapa de acero 103 y la capa de Sn 105b se forma sobre la capa de aleación Fe-Sn 105a. La capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b son capas de revestimiento de tipo barrera. Una capa de revestimiento de tipo barrera es una capa de revestimiento que reduce la corrosión de la chapa de acero 103 mediante la formación de una película de Sn sobre la superficie de la chapa de acero 103 usando Sn el cual es un metal más noble desde el punto de vista electroquímico que el Fe que constituye la chapa de acero 103 que es el metal de base, con el fin de que el factor corrosión no actúe sobre el metal de base.

45 A continuación, se describirá en detalle un ejemplo de una capa de aleación Fe-Sn 105a y de una capa de Sn 105b según esta realización, haciendo referencia a las figuras 1A y 1B.

50 Como se muestra en las figuras 1A y 1B, la capa de aleación Fe-Sn 105a se forma sobre al menos una única superficie de la lámina de acero 103, y la capa de Sn 105b se forma sobre la capa de aleación Fe-Sn 105a. Aunque los detalles se describirán más adelante, la capa de aleación de Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b se forman realizando un tratamiento de fusión de estaño (tratamiento de reflujo) y permitiendo de este modo que una parte de la capa revestida con Sn (no mostrada) con Fe de la chapa de acero 103 esté en un estado en el que la capa revestida con Sn (no mostrada) se forme sobre la superficie de la chapa de acero 103.

ES 2 730 760 T3

La capa recubierta con Sn (no mostrada) en esta realización puede estar configurada solamente con Sn o puede contener impurezas o una ligera cantidad de otros elementos además de Sn.

5 La capa recubierta con Sn (no mostrada) se forma para asegurar la resistencia a la corrosión y la soldabilidad de la chapa de acero tratada químicamente 10. El Sn como tal tiene una alta resistencia a la corrosión y una aleación de Sn formada mediante el tratamiento con fusión de estaño tiene también una alta resistencia a la corrosión y soldabilidad.

Una vez formada la capa revestida con Sn (no mostrada) se lleva a cabo el tratamiento con fusión de estaño. De acuerdo con ello, se forma sobre la chapa de acero 103 la capa de aleación Fe-Sn 105a y sobre la capa de aleación Fe-Sn 105a se forma la capa de Sn 105b.

10 El contenido total de Sn de la capa de aleación Fe-Sn 105a y de la capa de Sn 105b es de 0,1 a 15 g/m² de Sn por superficie individual en términos de la cantidad de metal Sn.

15 El Sn tiene excelentes soldabilidad y manejabilidad cuando se trabaja y resistencia a la corrosión. Cuando se realiza el tratamiento por fusión de estaño después del revestimiento con Sn es posible mejorar más la resistencia a la corrosión de la chapa de acero tratada químicamente 10 y es posible conseguir un aspecto de la superficie exterior más preferido (aspecto de espejo de la superficie exterior) de la chapa de acero tratada químicamente 10. Se necesita que la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b contengan 0,1 g/m² o más de Sn por superficie individual en términos de la cantidad de Sn metálico para que se observe el efecto previamente descrito.

20 Sin embargo, cuando el contenido total de Sn de la capa de aleación Fe-Sn 105a y de la capa de Sn 105b es mayor de 15 g/m² por superficie individual en términos de la cantidad de Sn metálico, se produce una saturación del efecto descrito previamente con Sn. Además, cuando el contenido total de Sn de la capa de aleación Fe-Sn 105a y de la capa de Sn 105b es mayor de 15 g/m² por superficie individual en términos de la cantidad de Sn metálico es preferible no realizar el proceso desde el punto de vista del aspecto económico. Por las razones descritas previamente, se establece que el contenido total de Sn de la capa de aleación Fe-Sn 105a y de la capa de Sn 105b sea de 15 g/m² o menos por superficie individual en términos de la cantidad de Sn metálico.

25 Más preferiblemente, el contenido total de Sn de la capa de aleación Fe-Sn 105a y de la capa de Sn 105b es de 0,5 g/m² a 13 g/m² por superficie individual en términos de la cantidad de Sn metálico. Cuando el contenido total de Sn de la capa de aleación Fe-Sn 105a y de la capa de Sn 105b es de 0,5 g/m² a 13 g/m² por superficie individual en términos de la cantidad de Sn metálico, es posible aumentar la resistencia a la corrosión de la chapa de acero tratada químicamente 10 preferiblemente con Sn y reducir además los costes de producción.

30 Además, la proporción de espesores entre la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b no está particularmente limitada. Solo se necesita que la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b contengan la cantidad descrita previamente de Sn en total.

35 La capa de aleación Fe-Sn 105a contiene de 0,001 a 100 g/m² de Fe por superficie individual en cuanto a la cantidad de Fe metálico. Además, la capa de aleación Fe-Sn 105a puede contener impurezas inevitables distintas del Sn y el Fe que se mezclan con ellos en el proceso de producción y demás.

En la capa de aleación Fe-Sn 105a, la cantidad total de Fe contenida en términos de Fe metálico y la cantidad de Sn en términos de Sn metálico es de 50 % en masa o más. Preferiblemente, en la capa de aleación Fe-Sn 105a, la cantidad total de Fe contenida en términos de Fe metálico y la cantidad de Sn en términos de Sn metálico es de 70 % en masa o más.

40 La capa de Sn 105b puede estar constituida por Sn solamente o puede contener de 0,001 a 6 g/m² en cuanto a la cantidad de Fe metálico, además del Sn. Además, la capa de Sn 105b puede contener impurezas inevitables que se mezclan con él en el proceso de producción y otras sustancias.

En la capa de Sn 105b, la cantidad de Sn en términos de Sn metálico es de 50 % en masa o más. Preferiblemente, en la capa de Sn 105b, la cantidad de Sn en términos de metal Sn es de 70 % en masa o más.

45 Cuando se usa la chapa de acero 103, sobre la cual se forman la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b, como chapa de acero para recipientes que guardan contenidos ácidos, como frutas ácidas, no se realiza un tratamiento de revestimiento sobre la superficie que está en contacto con el contenido ácido. Cuando la capa de Sn 105b y el contenido ácido se ponen en contacto directo entre sí, el Sn de la capa de Sn 105b se eluye y es probable que reaccione con el O₂ que hay en el contenido. De acuerdo con ello, se evita la oxidación del contenido ácido.

50 Sin embargo, el SnO, que se produce mediante la reacción entre el Sn y O₂, es un compuesto amarillo. De acuerdo con ello, la superficie de la chapa de acero 103, sobre la que se forman la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b, se decolora y se vuelve amarilla (amarilleamiento) debido a la formación de SnO. Cuando se produce el amarilleamiento, se puede malinterpretar que el contenido se está deteriorando, y por tanto no se prefiere el amarilleamiento. De acuerdo con ello, los presentes inventores han pensado en una configuración en la cual la capa de tratamiento químico 107 se forma sobre la capa de Sn 105b para suprimir de esta forma el amarilleamiento de la

55

superficie de la chapa de acero 103 sobre la cual se forman la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b.

Los presentes inventores han obtenido el siguiente hallazgo. En el caso en que la capa de tratamiento químico 107 que contiene Zr se forma sobre la capa de Sn 105b, la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 se hace igual o mayor que una cantidad predeterminada, la capa de tratamiento químico 107 se decolora gradualmente y se vuelve amarilla.

De acuerdo con ello, los presentes inventores han realizado una investigación adicional, y han encontrado una chapa de acero tratada químicamente 10 en la cual se elimina el amarilleamiento de la capa de tratamiento químico 107 que contiene Zr y se mantiene el aspecto externo satisfactorio. Es decir, en la invención, la capa de tratamiento químico 107 de la cual la cantidad adherida está en un intervalo específico y que contiene Zr, se forma sobre la capa de Sn 105b.

Con respecto a la capa de tratamiento químico 107

Como se muestra en las figuras 1A y 1B, la capa de tratamiento químico 107 se forma sobre la capa de Sn 105b. La capa de tratamiento químico 107 es una capa de película compuesta que contiene principalmente un compuesto de Zr, y que contiene de 0,01 a 0,08 mg/m² de compuestos de Zr por superficie individual en términos de Zr metálico y de 0,01 a 5 mg/m² de compuestos de fosfato por superficie individual en términos de la cantidad de P.

En el caso de que se formen dos películas, una película de Zr que contiene los compuestos de Zr y una película de fosfato que contiene los compuestos de fosfato, sobre la capa de Sn 105b en un estado en el cual las dos capas se solapan entre sí, se obtiene un cierto grado de efecto de resistencia a la corrosión o adherencia, pero el efecto no es suficiente para un uso práctico. Sin embargo, como ocurre en el caso de la presente invención, cuando los compuestos de Zr y los compuestos de fosfato coexisten parcialmente mezclados en la capa de tratamiento químico 107, es posible alcanzar una adherencia y resistencia a la corrosión mejores que cuando las dos películas se forman para solapar entre sí tal como se ha descrito previamente.

El compuesto de Zr que está contenido en la capa de tratamiento químico 107 según esta realización tiene la función de mejorar la resistencia a la corrosión, la adherencia y la adherencia de trabajo. Ejemplos de compuestos de Zr según esta realización son óxido de Zr, fosfato de Zr, hidróxido de Zr, fluoruro de Zr y similares y la capa de tratamiento químico 107 contiene varios compuestos de Zr. Una combinación preferida de compuestos de Zr es una combinación de óxido de Zr, fosfato de Zr y fluoruro de Zr.

Cuando la cantidad de compuestos de Zr contenida en la capa de tratamiento químico 107 es de 0,01 mg/m² o más por superficie individual en términos de la cantidad de Zr metálico, están aseguradas la resistencia a la corrosión, la adherencia de un revestimiento y propiedades similares, y la resistencia al amarilleamiento adecuadas para un uso práctico.

Por otra parte, cuando se aumenta la cantidad de compuestos de Zr contenidos se mejoran las propiedades de resistencia a la corrosión, adherencia, adherencia de un revestimiento y similares. Sin embargo, cuando la cantidad de compuestos de Zr contenida es mayor de 0,1 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de Zr metálico, las características de amarilleamiento de la capa de tratamiento químico 107 según la variación del paso del tiempo se hacen significativas. De acuerdo con ello, la capa de tratamiento químico 107 según esta realización contiene 0,01 mg/m² de compuesto de Zr por superficie individual en términos de la cantidad de Zr metálico, siendo el límite superior de la cantidad de compuestos de Zr 0,08 mg/m² o menos por superficie individual en términos de la cantidad de Zr metálico, y más preferiblemente 0,06 mg/m² o menos por superficie individual en términos de la cantidad de Zr metálico.

Además, el límite inferior de la cantidad de compuestos de Zr contenida es preferiblemente 0,02 mg/m² o más por superficie individual en términos de la cantidad de Zr metálico.

Cuando la cantidad de compuestos de Zr contenida se establece en el intervalo descrito previamente, es posible conseguir más excelentes resistencia a la corrosión, adherencia, adherencia de revestimientos y similares y resistencia al amarilleamiento.

La capa de tratamiento químico 107 contiene adicionalmente una o más clases de compuestos de fosfato además del compuesto de Zr previamente descrito.

Los compuestos de fosfato según esta realización tienen la función de mejorar la resistencia a la corrosión, la adherencia y la adherencia de trabajo. Ejemplos de compuestos de fosfato según esta realización son fosfato de Fe, fosfato de Sn, fosfato de Zr y similares, que se forman mediante la reacción entre iones fosfato y compuestos que están incluidos en la chapa de acero 103, la capa de aleación Fe-Sn 105a, la capa de estaño 105b y la capa de tratamiento químico 107. La capa de tratamiento químico 107 puede contener una clase o dos o más clases de compuestos de fosfato.

Cuanto mayor es la cantidad de compuestos de fosfato contenidos en la capa de tratamiento químico 107, más se mejoran adicionalmente la resistencia a la corrosión, la adherencia y la adherencia de trabajo de la chapa de acero

tratada químicamente 10. De manera específica, cuando la cantidad de compuestos de fosfato contenidos en la capa de tratamiento químico 107 es mayor de 0,01 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de P, están aseguradas la resistencia a la corrosión, la adherencia de trabajo y propiedades similares, y la resistencia al amarilleamiento adecuadas para un uso práctico.

- 5 Por otra parte, cuando se aumenta la cantidad de compuestos de fosfato contenidos, se mejoran también las propiedades de resistencia a la corrosión, adherencia, y adherencia de trabajo. Sin embargo, cuando la cantidad de compuestos de fosfato contenida es mayor de 5 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de P, las características de amarilleamiento de la capa de tratamiento químico 107 según la variación del paso del tiempo se hacen significativas. De acuerdo con ello, la capa de tratamiento químico según esta realización contiene de 0,01
10 mg/m² a 5 mg/m² de compuestos de fosfato por superficie individual en términos de la cantidad de P.

El límite superior de la cantidad de compuestos de fosfato contenida es preferiblemente 4 mg/m² o menos por superficie individual en términos de la cantidad de P y, más preferiblemente menos de 1 mg/m² o menos por superficie individual en términos de la cantidad de P.

- 15 Además, el límite inferior de la cantidad de compuestos de fosfato contenida es preferiblemente 0,03 mg/m² o más por superficie individual en términos de la cantidad de P. Cuando se establece que la cantidad de compuestos de fosfato contenidos esté por encima del intervalo descrito, es posible conseguir mejores resistencia a la corrosión, adherencia, adherencia de trabajo y resistencia al amarilleamiento.

- 20 Además, la capa de tratamiento químico 107 puede contener adicionalmente impurezas inevitables que se mezclan con los otros productos en el proceso de producción y similares, además de los compuestos de Zr y del compuesto de fosfato. Además, en el caso en el que la capa de tratamiento químico contenga Cr, el límite superior de la cantidad de Cr contenida es 2 mg/m².

- 25 La chapa de acero tratada químicamente 10 según esta realización incluye la capa de tratamiento químico 107 previamente descrita y muestra por ello una excelente resistencia al amarilleamiento. Por ejemplo, cuando la chapa de acero tratada químicamente 10 se usa para almacenamiento durante 4 semanas en un medio ambiente con una temperatura de 40 °C y una humedad de 80 % se obtiene un valor de variación del índice de amarilleamiento (denominado a partir de ahora valor ΔIA), que se obtiene restando el valor de IA (índice de amarilleamiento) de la chapa de acero tratada químicamente antes de almacenamiento del valor de IA de la chapa de acero después de almacenamiento, de 1,7 o menos. Es decir, el valor ΔIA en el caso de un almacenamiento durante 4 semanas en unas condiciones ambientales de 40 °C de temperatura y 80 % de humedad es de 1,7 o menos.

- 30 El valor IA es un índice que se obtiene digitalizando los valores triestímulo de un color (que perciben la sensibilidad al rojo, azul y amarillo que se detectan por los ojos de los seres humanos). Cuando el índice IA presenta un valor más alto en el lado positivo el amarillo se hace oscuro. Cuando el índice IA muestra un valor más alto en el lado negativo el blanco azulado se hace más oscuro. De acuerdo con ello, tras el almacenamiento en las condiciones ambientales previamente descritas, en el caso en que ΔIA es un valor positivo, ello representa un aumento del índice
35 de amarilleamiento y, en el caso en el que ΔIA es un valor negativo, esto representa una disminución del índice de amarilleamiento y un aumento del grado de color blanco azulado.

Asimismo, el valor de IA se calcula sustituyendo los valores triestímulo X, Y, Z obtenidos utilizando un medidor de blancura en la siguiente expresión (1):

$$\text{Índice IA} = 100 (1,28X - 1,06Z) + Y \quad (1)$$

- 40 Aquí, en el caso en el que el valor de ΔIA sea mayor de 1,7, es posible percibir que el objeto se vuelve amarillo. Por otra parte, en el caso en el que la chapa de acero tratada químicamente 10 según esta realización se almacene durante 4 semanas en un ambiente con una temperatura de 40 °C y una humedad de 80 %, el valor de ΔIA (diferencia entre antes y después del almacenamiento) es de 1,7 o menos. Es decir, cuando se compara el índice de amarilleamiento de la chapa de acero tratada químicamente 10 después de almacenarla durante 4 semanas en unas condiciones ambientales de temperatura de 40 °C y de humedad de 80 % con el índice de amarilleamiento de la
45 chapa de acero tratada químicamente 10 antes de almacenarla, es difícil notar un aumento del índice de amarilleamiento de la chapa de acero tratada químicamente 10. De acuerdo con ello, en la chapa de acero tratada químicamente 10 según esta realización, el índice de amarilleamiento en el aspecto exterior no varía a medida que pasa el tiempo y puede mantenerse un aspecto exterior satisfactorio durante un largo período de tiempo.

- 50 Además, en esta realización, la propiedad de mantener el aspecto exterior satisfactorio durante un período largo de tiempo se denomina "resistencia al amarilleamiento".

- Como se describe previamente, la chapa de acero tratada químicamente 10 según la presente realización tiene una excelente resistencia al amarilleamiento y una excelente resistencia a la corrosión. De acuerdo con ello, es posible usar la chapa de acero tratada químicamente 10 como chapa de acero para recipientes cuando la superficie de la
55 capa tratada químicamente 107 no está revestida con una película o barniz.

Con respecto a la estructura de capas de la chapa de acero tratada químicamente 10

Tal como se describe previamente, la chapa de acero tratada químicamente 10 incluye la capa de aleación Fe-Sn 105a sobre la chapa de acero 103, la capa de Sn 105b sobre la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de tratamiento químico 107 sobre la capa de Sn 105b. Es decir, en la chapa de acero tratada químicamente 10, la chapa de acero 103 y la capa de aleación Fe-Sn 105a están en contacto entre sí, y no se proporciona otra capa entre la chapa de acero 103 y la capa de aleación Fe-Sn 105a. De forma similar, en la chapa de acero tratada químicamente 10, la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b están en contacto entre sí y no se proporciona otra capa entre la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b. Además, en la chapa de acero tratada químicamente 10, la capa de Sn 105b y la capa de tratamiento químico 107 están en contacto entre sí y no se proporciona otra capa entre la capa de Sn 105b y la capa de tratamiento químico 107.

10 *Con respecto al método de medir la cantidad de componente contenida*

Aquí, por ejemplo, la cantidad de metal Sn en la capa de aleación Fe-Sn 105a y en la capa de Sn 105b se puede medir usando el método de fluorescencia de rayos X. En este caso, la curva de calibración con respecto a la cantidad de metal Sn se crea previamente utilizando un ejemplo conocido de medida de la cantidad de metal Sn, y la cantidad de Sn metálico se especifica de manera relativa utilizando la curva de calibración previamente obtenida.

15 Por ejemplo, la cantidad de Zr metálico y la cantidad de P en la capa de tratamiento químico 107 se puede medir mediante análisis cuantitativo, por ejemplo, mediante análisis por fluorescencia de rayos X. Además, es posible determinar la existencia de un compuesto en la capa de tratamiento químico 107 realizando análisis mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés).

20 Asimismo, el método de medida de cada componente no está limitado a los métodos descritos previamente y se puede aplicar un método de medida conocido.

Con respecto al método de medida del índice IA

25 La medida del índice o valor IA (índice de amarilleamiento) se puede realizar utilizando un espectrofotómetro tomando como base el estándar JIS Z-8722 condición c. En lo que respecta al tipo de medida, la medida se puede realizar mediante medida SCI (componente especular incluido) (incluyendo luz de reflexión regular) que es menos sensible a las condiciones de la superficie. Además, en lo que respecta a las condiciones de medida, es importante realizar la medida en condiciones constantes tales como una fuente de luz constante, humedad constante y temperatura constante.

30 Asimismo, en la medición del índice IA, por ejemplo, es preferible medir valores de IA en diversos puntos de medida tal como, de manera arbitraria, 20 puntos por cada metro cuadrado, y usar un valor promedio de los mismos. Aquí, los puntos de medida representan varios puntos de medida arbitrarios sobre una superficie individual en la zona de la superficie exterior de la capa de tratamiento químico 107. Además, es preferible que los puntos de medida sean puntos separados entre sí una distancia de al menos 10 cm. De manera específica, en el caso de una chapa grande de dimensiones 1 m x 1 m, es preferible distribuir y muestrear los puntos de medida y que dichos puntos de medida muestreados estén separados 10 cm o más.

35 *Con respecto al método de producción de la chapa de acero tratada químicamente*

A continuación, se describirá en detalle un método para producir la chapa de acero tratada químicamente 10 según esta realización haciendo referencia a la figura 2. La figura 2 es un diagrama de flujo que muestra un ejemplo del flujo de un método de producir la chapa de acero tratada químicamente según esta realización.

Proceso de pretratamiento

40 En el método de producción de la chapa de acero tratada químicamente 10 según esta realización, en primer lugar, se lleva a cabo un tratamiento preliminar conocido en relación con la chapa de acero 103 según sea necesario (etapa E101)

Proceso de revestimiento o chapado

45 Luego, se forma la capa de recubrimiento de Sn (no mostrada) sobre la superficie de la chapa de acero 103 (etapa E103). No existe limitación particular sobre el método para formar la capa de revestimiento de Sn (no mostrada). Se puede usar un método conocido de galvanización, un método de revestimiento por inmersión de la chapa de acero 103 en estaño fundido, y similares.

Proceso de tratamiento de fusión del estaño (tratamiento de reflujo)

50 Tras formar la capa de recubrimiento de Sn (no mostrada), se realiza un tratamiento de fusión del estaño (tratamiento de reflujo) (etapa E104). De acuerdo con el tratamiento de fusión del estaño, se forman sobre la chapa de acero 103 la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b.

El tratamiento de fusión del estaño se lleva a cabo calentando la chapa de acero 103 que tiene la capa de revestimiento de Sn (no mostrada) a 200 °C o más, después de que se forme la capa de revestimiento de Sn (no

mostrada) y provocando por tanto que la capa de Sn (no mostrada) se funda una vez. Después del calentamiento se lleva a cabo un enfriamiento rápido. Según el tratamiento de fusión del estaño, el Sn de la capa de revestimiento de Sn (no mostrada) que se posiciona en el lado de la chapa de acero 103 se alea con el Fe de la chapa de acero 103 y de este modo se forma la capa de aleación Fe-Sn 105a y el resto del Sn forma la capa de Sn 105b.

5 *Proceso de tratamiento químico*

A continuación, se forma la capa de tratamiento químico 107 sobre la capa de Sn 105b mediante un tratamiento electrolítico catódico o un tratamiento de inmersión (etapa E105).

10 La capa de tratamiento químico 107 se forma mediante un tratamiento electrolítico catódico o un tratamiento de inmersión, pero en cualquier caso se usa un líquido de tratamiento químico. Según esta invención, el líquido de tratamiento químico contiene de 10 ppm a menos de 500 ppm de iones de Zr, de 10 ppm a 20000 ppm de iones F, de 10 ppm a 3000 ppm de iones fosfato y de 100 ppm a 30000 ppm en total del conjunto de iones nitrato e iones sulfato.

15 Además, el líquido de tratamiento químico puede contener una cantidad total de iones nitrato y de iones sulfato en conjunto de 100 ppm a 30000 ppm. Ambos tipos de iones pueden estar contenidos en el líquido de tratamiento líquido, o solamente uno cualquiera de los dos tipos de iones, nitrato y sulfato, pueden estar contenidos en el líquido de tratamiento químico.

Es preferible que el líquido de tratamiento químico contenga de 100 ppm a menos de 500 ppm de iones Zr, de 100 ppm a 17000 ppm de iones F, de 20 ppm a 2000 ppm de iones fosfato y de 1000 ppm a 20000 ppm de cantidad total de iones nitrato y sulfato en conjunto.

20 Cuando se establece que la concentración de iones Zr sea de 100 ppm o mayor, es posible evitar de manera más fiable una disminución en la cantidad adherida de Zr. Además, cuando la concentración de iones F se establece en 100 ppm o más es posible evitar de forma más fiable la turbidez blanca de la capa de tratamiento químico 107, debida a la precipitación de fosfato.

25 De manera similar, cuando se establece la concentración de iones fosfato en 20 ppm o más, es posible evitar de manera más fiable la turbidez blanca de la capa de tratamiento químico 107, debida a la precipitación de fosfato.

Cuando la concentración total de iones nitrato y sulfato se establece en 1000 ppm o más es posible evitar más fiablemente la disminución de la eficiencia de la adherencia de la capa de tratamiento químico 107.

30 Cuando la concentración total conjunta de iones nitrato e iones sulfato es menor de 1000 ppm, la eficiencia de la adherencia de los iones Zr es baja y de esta forma la cantidad de Zr contenida en la capa de tratamiento químico 107 disminuye. Según esto, este caso no se prefiere. Por otra parte, cuando la concentración total conjunta de iones nitrato y sulfato es mayor de 20000 ppm, la eficiencia de la adherencia de los iones Zr es alta y, en consecuencia, la cantidad de Zr contenida en la capa de tratamiento químico 107 aumenta excesivamente. Según esto, este caso no se prefiere.

35 Además, cuando se establecen los límites superiores de los respectivos componentes en el líquido de tratamiento químico en los valores previamente descritos, es posible disminuir de forma más fiable los costes de producción de la capa de tratamiento químico 107.

40 Es preferible que el pH del líquido de tratamiento químico esté en el intervalo de 3,1 a 3,7 y que sea, más preferiblemente, de 3,5. Para ajustar el pH del líquido de tratamiento químico se pueden añadir al mismo ácido nítrico, amoníaco y productos similares, según sea necesario. Además, incluso en cualquiera de los líquidos de tratamiento químico que se usen en el tratamiento electrolítico y en el tratamiento por inmersión, es preferible satisfacer las condiciones de pH del líquido de tratamiento químico.

45 Es preferible que la temperatura del líquido de tratamiento químico sea igual o mayor de 5 °C y más baja de 90 °C. En el caso de que la temperatura del líquido de tratamiento químico sea más baja de 5 °C, la eficiencia de la formación de la capa de tratamiento químico 107 es pobre y el proceso no resulta económicamente eficiente. Por tanto, según ello, este caso no se prefiere. Asimismo, cuando la temperatura del líquido de tratamiento químico es de 90 °C o más alta, la estructura de la capa de tratamiento químico 107 que se forma no es uniforme y se producen defectos como fisuras y microgrietas. Los defectos se convierten en el origen de zonas de corrosión y, en consecuencia, esta posibilidad no se prefiere. Además, incluso en cualquiera de los líquidos de tratamiento químico que se usen en el tratamiento electrolítico y en el tratamiento por inmersión, es preferible satisfacer las condiciones de temperatura del líquido de tratamiento químico.

50 Además, cuando se establece que la temperatura del líquido de tratamiento líquido sea más alta que la temperatura de la superficie de la chapa de acero 103 sobre la cual se forman la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b, la reactividad del líquido de tratamiento químico aumenta en la interfaz y de esta forma se mejora la eficiencia de la adherencia de la capa de tratamiento químico 107. De acuerdo con ello, es preferible que la temperatura del líquido de tratamiento químico sea más alta que la temperatura de la superficie de la chapa de acero 103 sobre la

cual se forma la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b.

Formación de la capa de tratamiento químico 107 mediante tratamiento electrolítico

5 Es preferible que la densidad de corriente en el tratamiento electroquímico sea de 0,5 A/dm² a 20 A/dm². Si la densidad de corriente es menor de 0,5 A/dm², la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 disminuye y el tiempo del tratamiento electrolítico puede ser mayor y, en consecuencia, no se prefiere este caso. Además, cuando la densidad de corriente es mayor de 20 A/dm², la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 resulta excesiva y una parte de la capa de tratamiento químico 107 que se forma y que no resulta suficientemente adherida se puede descascarillar o retirar en el proceso de lavado. Según ello, este caso no se prefiere.

10 Es preferible que el tiempo de tratamiento electrolítico sea de 0,05 segundos a 10 segundos. Si el tiempo del tratamiento electrolítico es menor de 0,05 segundos, la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 disminuye y no se obtiene el rendimiento deseado. En consecuencia, no se prefiere este caso. Por otra parte, cuando el tiempo de tratamiento electrolítico es mayor de 10 segundos, la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 resulta excesiva y una parte de la capa de tratamiento químico 107 que se forma y que no resulta suficientemente adherida se puede descascarillar o retirar en el proceso de lavado. Según ello, este caso no se prefiere.

Formación de la capa de tratamiento químico 107 mediante tratamiento por inmersión

20 La capa de tratamiento químico 107 según esta realización se puede formar mediante un tratamiento por inmersión utilizando el líquido de tratamiento químico. Cuando se forma la capa de tratamiento químico 107 mediante el tratamiento por inmersión, la chapa de acero que incluye la capa de aleación Fe-Sn 105a y la capa de Sn 105b se sumerge en el líquido de tratamiento químico previamente descrito durante un período de tiempo de 0,2 a 100 segundos.

25 Cuando el tiempo de inmersión es menor de 0,2 segundos, la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 no es suficiente y, en consecuencia, este caso no es preferible. Por otra parte, cuando el tiempo de inmersión supera 100 segundos, la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 resulta excesiva y una parte de la capa de tratamiento químico 107 que se forma y que no resulta suficientemente adherida se puede descascarillar o retirar en el proceso de lavado. Según ello, este caso no se prefiere.

30 Además, en la formación de la capa de tratamiento químico según esta realización, se puede añadir también ácido tánico al líquido de tratamiento químico. Cuando se añade ácido tánico al líquido de tratamiento químico, el ácido tánico reacciona con Fe de la chapa de acero 103 y se forma una película del producto de reacción de Fe y ácido tánico sobre la superficie de la chapa de acero 103. La película del producto de reacción de Fe y ácido tánico mejora la resistencia a la corrosión y la adherencia, y se prefiere.

35 Como disolventes del líquido de tratamiento líquido se pueden usar, por ejemplo, agua desionizada, agua destilada o similares. Preferiblemente, la conductividad eléctrica del disolvente del líquido de tratamiento químico es de 10 μS/cm o menos, más preferiblemente 5 μS/cm o menos e incluso más preferiblemente todavía, 3 μS/cm o menos. Sin embargo, el disolvente del líquido de tratamiento químico no está limitado como tal, y se puede escoger de manera apropiada según el material que se vaya a disolver, el método de formación, las condiciones de formación de la capa de tratamiento químico 107, y similares. Sin embargo, es preferible usar agua desionizada o agua destilada desde el punto de vista de la productividad industrial, sobre la base de la estabilidad de la cantidad adherida de cada componente, los costes y el medio ambiente.

40 Como fuente de suministro de Zr, por ejemplo, se puede usar un complejo de Zr tal como H₂ZrF₆. En el complejo, el Zr está en forma de iones Zr⁴⁺ en el líquido de tratamiento químico a través de una reacción de hidrólisis de acuerdo con el aumento de pH en la interfaz del electrodo del cátodo. Los iones de Zr realizan una reacción de deshidratación y condensación con grupos hidroxilo (-OH) que existen sobre la superficie metálica en el líquido de tratamiento químico para formar compuestos tales como ZrO y Zr₃(PO₄)₄.

45 *Proceso post-tratamiento*

A continuación, se lleva a cabo un proceso de post-tratamiento conocido necesario, en la chapa de acero 103 sobre la cual se han formado la capa de aleación Fe-Sn 105a, la capa de Sn 105b y la capa de tratamiento químico 107 (etapa E107).

50 Mediante el tratamiento realizado según este flujo, se produce la chapa de acero tratada químicamente 10 según esta realización.

Ejemplos

En lo que sigue, se describirán con detalle la chapa de acero tratada químicamente y el método de producción de la chapa de acero tratada químicamente según esta realización, haciendo referencia a ejemplos. Además, los siguientes ejemplos son ejemplos de la chapa de acero tratada químicamente y del método de producción de la

chapa de acero tratada químicamente según esta realización, y la chapa de acero tratada químicamente y el método de producción de la chapa de acero tratada químicamente según la realización de la invención no se limitan a los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

5 De aquí en adelante, en primer lugar, se realizó verificación de como varía el valor del índice de amarilleamiento IA antes y después del almacenamiento durante 4 semanas en un medio ambiente con una temperatura de 40 °C y una humedad de 80 % cuando varía la cantidad de Zr contenida en la capa de tratamiento químico. Para ello, la cantidad de Zr contenida y el índice IA se midieron según los métodos descritos previamente en el texto.

10 En el ejemplo 1, una chapa de acero, que se usa típicamente como chapa de acero para recipientes, se usó como metal de base, y se formaron sobre dicha chapa de acero la capa de aleación Fe-Sn y la capa de Sn. La cantidad total de Sn contenida en la capa de aleación Fe-Sn y en la capa de Sn fue de 2,8 g/m² por superficie individual, en términos de cantidad de Sn metálico. Además, se produjeron varias muestras que incluían capas de tratamiento químico en las cuales variaban las cantidades de compuestos de Zr contenidos entre las diferentes muestras, cambiando la concentración de iones Zr en el líquido de tratamiento químico. En este caso, la cantidad de compuesto de fosfato contenida en cada muestra se estableció en 3,0 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de P.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.

20 En la figura 3, el eje horizontal representa la cantidad de compuestos de Zr (la cantidad de metal Zr) contenida en la capa de tratamiento químico y el eje vertical representa el índice ΔIA obtenido restando el valor del índice de amarilleamiento IA antes de almacenamiento del índice de amarilleamiento después de almacenamiento. Como resulta evidente a partir de esta figura, cuando la cantidad de Zr contenida fue de 0,01 a 0,10 mg/m², en particular hasta 0,08 mg/m², de acuerdo con la invención reivindicada, por superficie individual en términos de la cantidad de metal Zr, el valor de ΔIA fue de 1,7 o menos y no se apreció un aumento del índice de amarilleamiento con el almacenamiento a medida que pasa el tiempo.

25 Teniendo en cuenta estos resultados, cuando la cantidad de compuestos de Zr contenidos en la capa de tratamiento químico se fijó dentro de un intervalo predeterminado, pudo verse que la chapa de acero tratada químicamente producida, 10, tenía una excelente resistencia al amarilleamiento.

Ejemplo 2

30 A continuación, se empleó como metal de base una chapa de acero que se usa típicamente como chapa de acero para recipientes y se formaron la capa de aleación Fe-Sn y la capa de Sn sobre la chapa de acero. La cantidad total de Sn contenida en la capa de aleación Fe-Sn y en la capa de Sn se muestra en la tabla 1, en la cual el ejemplo A4 no es un ejemplo que represente la invención. Posteriormente, se formó la capa de tratamiento químico sobre la capa de Sn. La cantidad de metal Zr y la cantidad de P en la capa de tratamiento químico se indican en la tabla 1.

35 Se midió el índice de amarilleamiento antes y después de almacenamiento durante 4 semanas en un medio a una temperatura de 40 °C y con una humedad relativa de 80 % (y se obtuvo el valor ΔIA) de las respectivas muestras producidas tal como se describe previamente. El valor de ΔIA se midió mediante el método previamente descrito.

Evaluación de la resistencia a la corrosión

40 Como líquido de ensayo para evaluar la resistencia a la corrosión, se utilizó ácido acético al 3 %. Se cortó la chapa de acero tratada químicamente en piezas de muestra de diámetro 35 mm. La muestra cortada se colocó en la entrada de una botella resistente al calor, en la que se introdujo el líquido de ensayo para la resistencia a la corrosión, y se fijó a la misma. Tras realizar el ensayo con calor a 121 °C durante 60 minutos, se observó la parte en contacto entre la muestra y el líquido de ensayo de resistencia a la corrosión, para evaluar el grado de corrosión de la muestra. Específicamente, se llevó a cabo la siguiente evaluación de diez etapas teniendo en cuenta el área de la parte que no sufrió corrosión y comparándola con el área total de la zona en contacto de la muestra con el líquido de ensayo para la resistencia a la corrosión. Además, cuando la calificación es de 5 o más la chapa de acero se puede usar como chapa de acero para recipientes.

10 puntos: de 100 % a 90 %

9 puntos: menor de 90 % e igual o mayor de 80 %

8 puntos: menor de 80 % e igual o mayor de 70 %

50 7 puntos: menor de 70 % e igual o mayor de 60 %

6 puntos: menor de 60 % e igual o mayor de 50 %

5 puntos: menor de 50 % e igual o mayor de 40 %

ES 2 730 760 T3

4 puntos: menor de 40 % e igual o mayor de 30 %

3 puntos: menor de 30 % e igual o mayor de 20 %

2 puntos: menor de 20 % e igual o mayor de 10 %

1 punto: menor de 10 % e igual o mayor de 0 %

- 5 En las notas de evaluación de la resistencia a la corrosión, la puntuación de 10 a 9 puntos se describe como “muy buena”, de 8 a 5 puntos se describe como “buena” y de 4 puntos o menos se describe como “no buena”.

Tabla 1

	Símbolo	Chapa de acero tratada químicamente			Evaluación característica	
		Capa de revestimiento	Capa de tratamiento químico		Resistencia a la corrosión	Valor de ΔIA
		Cantidad de Sn metálico	Cantidad de Zr metálico	Cantidad de P		
		(g/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)		
Ejemplos	A1	0,12	0,06	2,0	Buena	1,0
	A2	14,2	0,08	2,1	Muy buena	1,3
	A3	2,6	0,014	2,4	Muy buena	0,6
	A4	10,3	0,09	1,8	Muy buena	1,3
	A5	4,4	0,013	0,017	Muy buena	0,3
	A6	6,7	0,02	4,7	Muy buena	0,8
	A7	9,7	0,045	2,7	Muy buena	1,0
	A8	9,9	0,04	3,8	Muy buena	1,1
	A9	6,6	0,05	0,9	Muy buena	0,7
	A10	5,9	0,07	0,025	Muy buena	0,7
	A11	1,0	0,03	0,9	Muy buena	0,3
	A12	1,2	0,01	0,2	Muy buena	0,2
Ejemplos de comparación	a1	0,04	<u>0,20</u>	3,6	No buena	<u>3,1</u>
	a2	12,9	<u>0,004</u>	0,012	Muy buena	<u>5,2</u>
	a3	<u>21,0</u>	<u>0,02</u>	<u>0,003</u>	Muy buena	5,5

- 10 Como se muestra en la tabla 1, en los ejemplos A1 a A12, la resistencia a la corrosión y la resistencia al amarilleamiento fueron excelentes. Por otra parte, en los ejemplos de comparación a1 a a2, o bien la resistencia a la corrosión o bien la resistencia al amarilleamiento no fueron buenas.

Ejemplo 3

- 15 Se empleó como metal de base una chapa de acero que se usa típicamente como chapa de acero para recipientes y se formaron la capa de aleación Fe-Sn y la capa de Sn sobre la chapa de acero, con las cantidades de Sn metálico que se indican en la tabla 2 que va a continuación y se formaron las capas tratadas químicamente en las condiciones mostradas en la tabla 3 siguiente.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

Tabla 2

	Símbolo	Capa de revestimiento
		Cantidad de Sn metálico
		(g/m ²)
Ejemplos	B1	5,7
	B2	10
	B3	2,1
	B4	8,1
	B5	10
	B6	6,4
	B7	1,1
	B8	1,1
	B9	13
	B10	10
	B11	13
	B12	12
	B13	12
	B14	14
	B15	3,2
Ejemplos	B16	8,9
	B17	15
	B18	6,3
	B19	11
	B20	12
	B21	10
	B22	12
	B23	1,5
	B24	5,0
	B25	10
	B26	13
	B27	0,8
	B28	15
	B29	1,6
	B30	10
Ejemplos de comparación	b1	5,3
	b2	14
	b3	15
	b4	6,6
	b5	4,4
	b6	12
	b7	1,6
	b8	14
	b9	1.6

ES 2 730 760 T3

Tabla 3

	Símbolo	Tratamiento químico								
		Baño de tratamiento químico						Tratamiento electrolítico		Tratamiento por inmersión
		lonas Zr	lonas F	lonas fosfato	lonas nitrato	lonas sulfato	Temperatura del baño	Corriente	Tiempo	Tiempo
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(°C)	(A/dm ²)	(s)	(s)
Ejemplos	B1	11	4502	2417	7511	2347	40	12	9,6	-
	B2	498	6845	2970	11436	271	26	15	7,7	-
	B3	246	10	2654	3330	15635	26	7,4	1,4	-
Ejemplos	B4	45	19834	1045	8438	6822	67	19	9,4	-
	B5	148	5049	11	2114	9613	82	10	1,0	-
	B6	493	18930	29384	4769	7819	88	4,5	0,6	-
	B7	198	5893	447	104	-	50	13	8,6	-
	B8	26	16494	260	29183	-	55	14	3,9	-
	B9	225	11088	1361	-	109	36	7,8	5,2	-
	B10	67	11623	2424	-	29384	11	11	9,8	-
	B11	53	4790	799	1994	4575	6	13	4,2	-
	B12	292	2284	977	10142	2391	89	4,2	0,5	-
	B13	373	4914	428	2612	8253	58	0,6	4,7	-
	B14	12	1150	1752	5522	5581	32	19	5,2	-
	B15	362	9569	2159	7347	11536	28	12,2	0,06	-
	B16	188	12891	2393	9696	2550	70	5,4	9,8	-
	B17	365	11670	430	11017	557	78	-	-	0,23
	B18	71	8528	2528	1383	3375	71	-	-	98,2
	B19	108	15216	2963	707	908	27	19,6	4,1	-
	B20	382	4923	2834	3847	2532	35	15,3	5,3	-
	B21	391	104	2802	961	16123	43	16,1	5,2	-
	B22	299	16723	1674	11373	8290	63	18,7	7,5	-
	B23	47	8855	20	17999	1263	58	6,7	3,6	-
	B24	437	18400	1909	23041	4648	48	10,9	2,1	-
	B25	70	7503	2109	683	39	90	10,3	5,6	-
	B26	142	2649	2713	19284	28	65	10,2	4,4	-
	B27	475	1546	66	78	983	81	4,7	2,6	-
	B28	65	15006	1639	48	19612	29	3,6	7,6	-
	B29	418	7502	277	5606	15419	40	9,1	5,9	-
	B30	93	12474	1581	16262	7721	55	4,8	8,7	-
Ejemplos de comparación	b1	<u>890</u>	<u>26340</u>	326	2546	12929	76	1,1	8,3	-
	b2	<u>4</u>	3	1201	9249	10129	59	3,1	9,0	-
	b3	322	6537	2	<u>33532</u>	<u>32039</u>	43	3,7	0,2	-
	b4	393	7286	<u>3325</u>	43	<u>18</u>	97	2,2	9,8	-
	b5	152	8345	2076	14856	8024	<u>2</u>	<u>34</u>	7,0	-
Ejemplos de comparación	b6	130	13783	48	5887	8899	72	<u>0,3</u>	<u>13,7</u>	-
	b7	435	3744	275	2117	2848	84	18,8	<u>0,02</u>	-
	b8	187	13886	1770	240	2950	23	-	-	<u>0,08</u>
	b9	<u>4</u>	5602	177	3606	5418	35	-	-	<u>135</u>

Tabla 4

	Símbolo	Capa de tratamiento químico		Evaluación característica	
		Cantidad de metal Zr (mg/m ²)	Cantidad de P (mg/m ²)	Resistencia a la corrosión	Valor de $\Delta I A$
Ejemplos	B1	0,04	4,5	Muy buena	1,3
	B2	0,04	1,7	Muy buena	0,8
	B3	0,05	0,9	Muy buena	0,7
	B4	0,07	1,8	Muy buena	1,1
	B5	0,02	0,9	Muy buena	0,4
	B6	0,03	0,6	Muy buena	0,4
	B7	0,04	3,8	Muy buena	1,2
	B8	0,02	2,8	Muy buena	0,7
	B9	0,01	0,8	Muy buena	0,3
	B10	0,04	2,8	Muy buena	1,0
	B11	0,02	0,6	Muy buena	0,3
	B12	0,02	3,3	Muy buena	0,9
	B13	0,02	1,9	Muy buena	0,6
	B14	0,04	3,3	Muy buena	1,1
	B15	0,02	3,0	Muy buena	0,8
	B16	0,02	3,2	Muy buena	0,8
	B17	0,03	0,4	Muy buena	0,4
	B18	0,08	2,9	Muy buena	1,4
	B19	0,03	1,0	Muy buena	0,5
	B20	0,03	1,2	Muy buena	0,5
	B21	0,03	3,6	Muy buena	1,0
	B22	0,04	3,4	Muy buena	1,1
	B23	0,02	0,8	Muy buena	0,4
	B24	0,02	2,0	Muy buena	0,6
	B25	0,04	0,7	Muy buena	0,5
	B26	0,02	3,6	Muy buena	0,9
	B27	0,04	1,5	Muy buena	0,7
	B28	0,02	2,0	Muy buena	0,6
	B29	0,06	1,8	Muy buena	1,0
	B30	0,02	3,3	Muy buena	0,8
Ejemplos de comparación	b1	<u>0,007</u>	2,7	Muy buena	<u>5,0</u>
	b2	<u>0,007</u>	2,7	Muy buena	<u>6,5</u>
	b3	0,02	<u>0,002</u>	Muy buena	<u>5,1</u>
	b4	<u>0,006</u>	4,5	Muy buena	<u>5,7</u>
	b5	<u>0,008</u>	1,2	Muy buena	<u>4,8</u>
	b6	<u>0,005</u>	0,2	Muy buena	<u>5,4</u>
	b7	<u>0,003</u>	2,2	Muy buena	<u>5,2</u>
	b8	<u>0,004</u>	1,7	Muy buena	<u>7,2</u>
	b9	<u>0,002</u>	1,7	Muy buena	<u>7,2</u>

Como se muestra en la tabla 4, en los ejemplos B1 a B30, la resistencia a la corrosión y la resistencia al amarilleamiento fueron excelentes. Por otra parte, en los ejemplos de comparación b1 a b9, la resistencia a la corrosión fue excelente, pero la resistencia al amarilleamiento no fue buena.

Previamente en el texto, se ha descrito con detalle la realización preferida de la invención haciendo referencia a los dibujos que la acompañan, pero la invención no se limita a los ejemplos.

Aplicabilidad industrial

- 5 Según la realización de la invención, es posible proporcionar una chapa de acero tratada químicamente que tiene excelentes resistencia al amarilleamiento y resistencia a la corrosión y un método para producir la chapa de acero tratada químicamente.

Breve descripción de los símbolos de referencia

- 10: chapa de acero tratada químicamente
103: chapa de acero
10 105a: capa de aleación Fe-Sn
105b: capa de Sn
107: capa de tratamiento químico

REIVINDICACIONES

1. Una chapa de acero tratada químicamente (10) que comprende una chapa de acero (103);
una capa de aleación Fe-Sn (105a) que contiene de 0,001 a 100 g/m² de Fe en términos de cantidad de Fe metálico y que se forma sobre al menos una superficie de la chapa de acero (103) y que está en contacto con al menos una superficie de la chapa de acero (103);
una capa de Sn (105b) que se forma sobre la capa de aleación Fe-Sn (105a) y que está en contacto con la capa de aleación Fe-Sn (105a); y
una capa de tratamiento químico (107) que se forma sobre la capa de Sn (105b) y que está en contacto con la capa de Sn (105b) y que contiene de 0,01 a 0,08 mg/m² de compuestos de Zr en términos de la cantidad de metal Zr, de 0,01 a 5 mg/m² de compuestos de fosfato en términos de la cantidad de P e impurezas inevitables,
en la que el contenido total de Sn de la capa de aleación Fe-Sn (105a) y de la capa de Sn (105b) es de 0,1 a 15 g/m² de Sn en términos de la cantidad de metal Sn.
2. La chapa de acero tratada químicamente (10) según la reivindicación 1, en la que la capa de tratamiento químico (107) contiene 0,06 mg/m² o menos de compuestos de Zr en términos de la cantidad de metal Zr.
3. La chapa de acero tratada químicamente (10) según las reivindicaciones 1 o 2, en la que la capa de tratamiento químico (107) contiene 0,02 mg/m² o más de compuestos de Zr en términos de la cantidad de metal Zr.
4. La chapa de acero tratada químicamente (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la capa de tratamiento químico (107) contiene 4 mg/m² o menos de compuestos de fosfato en términos de la cantidad de P.
5. La chapa de acero tratada químicamente (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la capa de tratamiento químico (107) contiene menos de 1 mg/m² de compuestos de fosfato en términos de la cantidad de P.
6. La chapa de acero tratada químicamente (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la capa de tratamiento químico (107) contiene 0,03 mg/m² o más de compuestos de fosfato en términos de la cantidad de P.
7. La chapa de acero tratada químicamente (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que si se define la variación del índice de amarilleamiento ΔIA como la diferencia entre los valores del índice de amarilleamiento antes y después de almacenamiento durante 4 semanas en un ambiente a una temperatura de 40 °C y con una humedad del 80 % medidos en un punto de medida de la superficie exterior de la capa tratada químicamente (107), el valor promedio de ΔIA obtenido en los puntos de medida incluidos en un área unitaria de la superficie exterior es menor de 1,7.
8. La chapa de acero tratada químicamente (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el contenido total de Sn de la capa de aleación Fe-Sn (105a) y de la capa de Sn (105b) es de 0,5 a 13 g/m² en términos de la cantidad de Sn metálico.
9. La chapa de acero tratada químicamente (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la capa de tratamiento químico (107) no está revestida con una película o con un revestimiento.
10. Un método para producir una chapa de acero tratada químicamente (10) según la reivindicación 1, que comprende:
un proceso de recubrimiento o chapado para formar una capa de revestimiento de Sn que contiene de 0,1 a 15 g/m² de Sn en términos de la cantidad de Sn metálico sobre la superficie de la chapa de acero;
un proceso de reflujo para formar una capa de aleación de Fe y Sn y una capa de Sn realizando un tratamiento de reflujo a la capa de revestimiento de Sn; y
un proceso de tratamiento químico para formar una capa de tratamiento químico sobre la capa de Sn llevando a cabo un tratamiento electroquímico en un líquido de tratamiento químico, que contiene de 10 ppm a menos de 500 ppm de iones Zr, de 10 a 20000 ppm de iones F, de 10 a 3000 ppm de iones fosfato y de 100 a 30000 ppm en total entre iones nitrato e iones sulfato y en el que se fija una temperatura igual o mayor de 5 °C y menor de 90 °C, en condiciones de una densidad de corriente de 0,5 a 20 A/dm² y un tiempo de tratamiento electroquímico de 0,05 a 10 segundos, o bien realizando un tratamiento de inmersión en el líquido de tratamiento líquido durante un tiempo de inmersión de 0,2 a 100 segundos.
11. El método para producir una chapa de acero tratada químicamente (10) según la reivindicación 10, en el que el líquido de tratamiento líquido contiene de 100 pm a menos de 500 ppm de iones Zr, de 100 a 17000 ppm de iones F, de 20 a 2000 ppm de iones fosfato y de 1000 a 20000 ppm en total de iones nitrato y sulfato en conjunto.

FIG. 1A

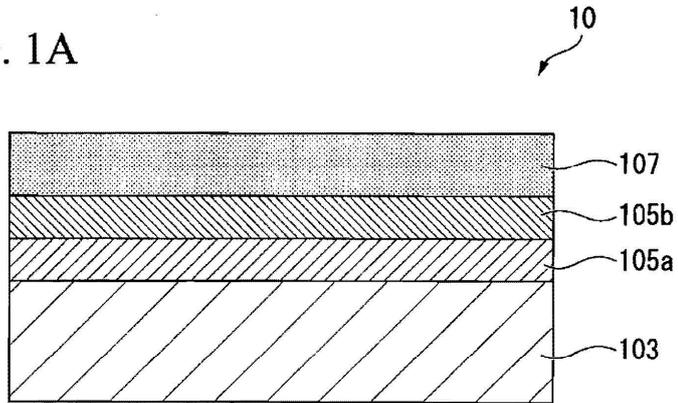


FIG. 1B

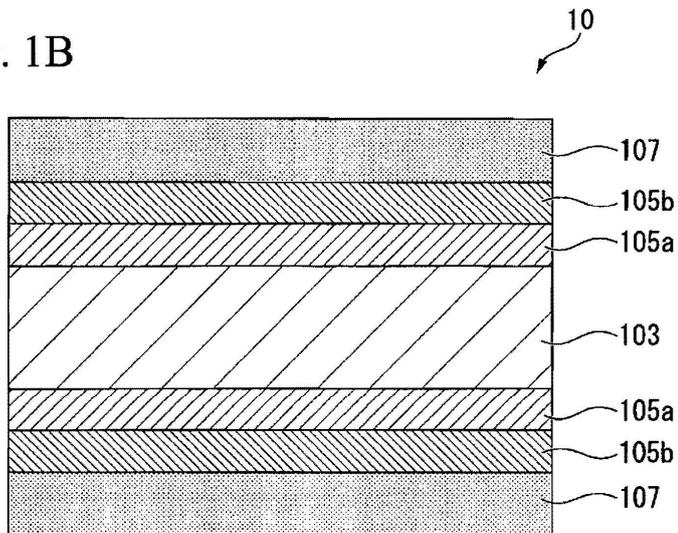


FIG. 2

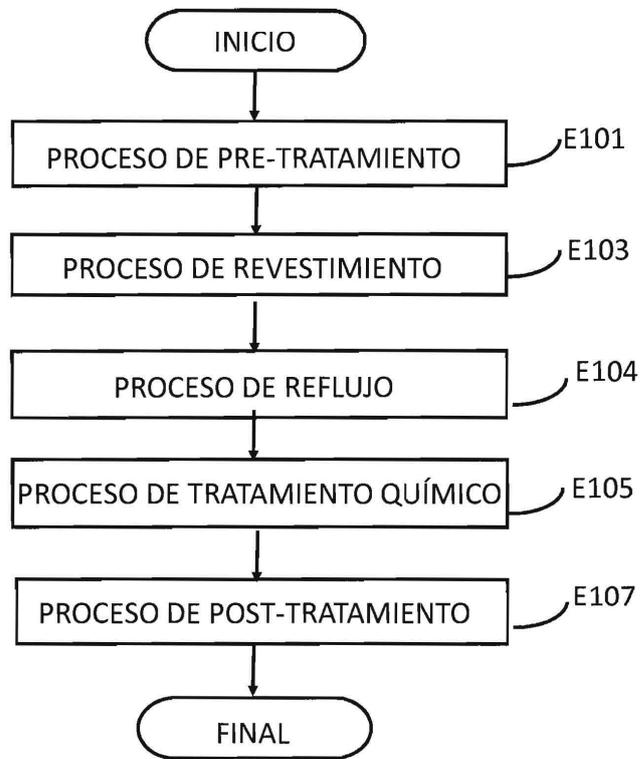


FIG. 3

