

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 576**

51 Int. Cl.:

C25D 5/48	(2006.01)
C25D 5/50	(2006.01)
C25D 9/08	(2006.01)
C25D 11/36	(2006.01)
C23C 22/36	(2006.01)
C23C 28/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2015 PCT/JP2015/078593**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2016 WO16056621**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2015 E 15848735 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3205745**

54 Título: **Chapa de acero tratada por conversión química, y método para producir chapa de acero tratada por conversión química**

30 Prioridad:

09.10.2014 JP 2014207922

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

02.03.2020

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 2 745 576 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 por conversión química, y método para producir chapa de acero tratada por conversión química

Campo técnico de la invención

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

Se reivindica la prioridad en la Solicitud de patente japonesa núm. 2014-207922, presentada el 9 de octubre de 2014.

Técnica relacionada

10 Cuando se usa continuamente un metal, hay una preocupación de que pueda darse la corrosión. En la técnica relacionada, se sugieren varias tecnologías para prevenir que se dé la corrosión en un metal. Ejemplos de tecnologías que se sugieren incluyen una tecnología de realización de enchapado con respecto a una chapa metálica, y una tecnología de realización de varios tratamientos de superficie con respecto a una superficie de una chapa metálica o enchapado.

15 Aquí, una chapa de acero niquelada, una chapa de acero estañada, una chapa de acero enchapada con aleación basada en Sn, y similares se usan para fabricar un recipiente metálico que está previsto para conservar bebidas o comida.

20 En el caso de usar una chapa de acero niquelada, una chapa de acero estañada, o una chapa de acero enchapado con aleación basada en Sn como una chapa de acero para recipientes metálicos (en adelante, denominada como "chapa de acero para recipientes") que está prevista para conservar bebidas o comida, se realiza un tratamiento químico con respecto a una superficie de la chapa de acero recubierto con cromo hexavalente para asegurar la adhesión entre la chapa de acero y un recubrimiento o una película, y resistencia a la corrosión en muchos casos. El tratamiento químico que usa una disolución que contiene cromo hexavalente se denomina como un tratamiento de cromado.

25 Sin embargo, el cromo hexavalente que se usa en el tratamiento de cromado es nocivo en un aspecto medioambiental, y por consiguiente una película de tratamiento químico tal como película de Zr-fósforo se ha desarrollado como un sustituto para el 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 de fenol y similares.

Documento de la técnica anterior

Documento de patente

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

El documento US 2011/0300402 A1 muestra un acero con tratamiento químico según el preámbulo de la reivindicación 1.

35 Una chapa de acero para un recipiente de los documentos JP 2009-001853 A o JP 2009-001854 A se proporciona con una chapa de acero enchapada en que se forma un sustrato de capa de Ni en la superficie de una chapa de acero y se forma una capa de estañado aplicada a la superficie de la capa de sustrato de Ni y que incluye Sn insular obtenido aleando una parte del estañado y una parte o toda la capa de sustrato de Ni; y una capa de recubrimiento por conversión química formada en la chapa de acero enchapado y que incluye una película de recubrimiento de Zr.

Descripción de la invención

Problemas a resolver

40 En el caso de usar la chapa de acero con tratamiento químico, en que la película de tratamiento químico descrita en el Documento de patente 1 se forma en una superficie de una chapa de acero estañada, como una chapa de acero para recipientes previstos para almacenar contenidos ácidos tales como fruta ácida, es posible usar la chapa de acero con tratamiento químico en un estado en que la película de tratamiento químico y los contenidos entren en contacto directo el uno con el otro sin hacer el recubrimiento en la superficie de la película de tratamiento químico. Como el recubrimiento no se realiza en la superficie de la película de tratamiento químico, el Sn que se eluye de la chapa de
45 acero con recubrimiento de Sn y O₂ en los contenidos provocan una reacción, y por consiguientes posible evitar la oxidación de los contenidos.

Sin embargo, como la película de tratamiento químico, en la que una superficie no se somete a recubrimiento, se decolora y se vuelve amarilla (amarilleado) de acuerdo con una variación con el paso del tiempo, hay un problema en que la apariencia exterior se deteriora.

50 Además, en el caso de usar la chapa de acero con tratamiento químico, en la que la película de tratamiento químico

descrita en el Documento de patente 1 se forma en una superficie de una chapa de acero estañada, como la chapa de acero para recipientes, la chapa de acero con tratamiento químico se necesita para tener resistencia a la corrosión adicional.

- 5 La invención se ha hecho en vista de las circunstancias descritas anteriormente, y un objeto de la misma es proporcionar una chapa de acero con tratamiento químico que tenga excelentes resistencia al amarilleado y resistencia a la corrosión, y un método para producir la chapa de acero con tratamiento químico.

Medios para resolver el problema

La invención se define en las reivindicaciones.

Efectos de la invención

- 10 Según la invención, es posible proporcionar una chapa de acero con tratamiento químico que tenga excelentes resistencia al amarilleado y resistencia a la corrosión, y un método para producir la chapa de acero con tratamiento químico.

Breve descripción de los dibujos

- 15 La FIG. 1A es una vista que muestra de forma esquemática un ejemplo de una chapa de acero con tratamiento químico en que una capa de recubrimiento compuesto y una capa de tratamiento químico se forman en una única superficie de una chapa de acero.

La FIG. 1B es una vista que muestra de forma esquemática un ejemplo de la chapa de acero con tratamiento químico en que la capa de recubrimiento compuesto y la capa de tratamiento químico se forman en ambas superficies de la chapa de acero.

- 20 La FIG. 2 es un diagrama de flujo que muestra un ejemplo de un flujo de un método de producción de la chapa de acero con tratamiento químico.

La FIG. 3 es un gráfico que muestra un resultado del Ejemplo 1.

Realizaciones de la invención

- 25 En adelante, una realización preferida de la invención se describirá en detalle con referencia a los dibujos adjuntos. Además, en esta realización, el mismo número de referencia se dará a los elementos constituyentes que tienen la misma configuración, y una descripción redundante de la misma se omitirá.

Con respecto a la configuración de la chapa de acero con tratamiento químico

- 30 Primero, una configuración de una chapa de acero con tratamiento químico según una realización de la invención se describirá en detalle con referencia a la FIG. 1A y la FIG. 1B. Las FIG. 1A y la FIG. 1B muestran de forma esquemática una estructura en capas de la chapa de acero con tratamiento químico según esta realización cuando se ve desde un lado lateral.

- 35 Como se muestra en la FIG. 1A y la FIG. 1B, una chapa de acero con tratamiento químico 10 según esta realización incluye una chapa de acero 103, una capa de recubrimiento compuesto 106 y una capa de tratamiento químico 107. Además, la capa de recubrimiento compuesto 106 y la capa de tratamiento químico 107 pueden formarse en una única superficie de la chapa de acero 103 como se muestra en la FIG. 1A, o puede formarse en ambas superficies de la chapa de acero 103 como se muestra en la FIG. 1B.

Con respecto a la chapa de acero 103

- 40 La chapa de acero 103 se usa como un metal base de la chapa de acero con tratamiento químico 10 según esta realización. Con respecto a la chapa de acero 103 que se usa en esta realización, una chapa de acero 103 conocida que se usa como una chapa de acero para recipientes pueden usarse sin limitación particular. Además, con respecto a un método para producir a chapa de acero 103 y un material del mismo, una chapa de acero 103, que se produce a través de un proceso de producción de lingotes típico a un proceso conocido tal como laminado en caliente, decapado, laminado en frío, recocido y templado por laminación en frío, puede usarse sin limitación particular.

- 45 Es preferible que el espesor de chapa de la chapa de acero 103 sea 0,05 a 1 mm en consideración a la viabilidad y eficiencia económica en el caso de usarse como una chapa de acero para recipientes.

Con respecto a la capa de recubrimiento compuesto 106

- 50 La capa de recubrimiento compuesto 106, que contiene Ni y Sn, se forma en una superficie de la chapa de acero 103. La capa de recubrimiento compuesto 106 es una capa de enchapado tipo barrera. Aquí, la capa de enchapado tipo barrera es una capa de enchapado que suprime la corrosión de la chapa de acero 103 formando una película metálica de Sn en la superficie de la chapa de acero 103 usando Sn que es un metal electroquímicamente más noble en

comparación con el Fe que constituye la chapa de acero 103 que es el metal base para que un factor de corrosión no actúe en la chapa de acero 103.

En adelante, un ejemplo de la capa de recubrimiento compuesto 106 según esta realización se describirá en detalle con referencia a la FIG. 1A.

5 Como se muestra en la FIG. 1A, la capa de recubrimiento compuesto 106 incluye una capa de aleación de Fe-Ni-Sn 105a que se forma en al menos una única superficie de la chapa de acero 103, y una capa de recubrimiento de Sn con forma de isla 105b que se forma en la capa de aleación de Fe-Ni-Sn 105a. Aunque los detalles se describirán más tarde, la capa de aleación de Fe-Ni-Sn 105a y la capa de recubrimiento de Sn con forma de isla 105b se forman formando una capa de recubrimiento de Ni (no mostrada) como una capa subyacente en la superficie de la chapa de
10 acero 103, formando adicionalmente una capa de recubrimiento de Sn (no mostrada) en la capa de recubrimiento de Ni (no mostrada), y realizando un tratamiento de fusión de estaño (tratamiento de reflujo).

Es decir, a través del tratamiento de fusión de estaño, el Fe de la chapa de acero 103, el Ni de la capa de recubrimiento de Ni (no mostrada), y parte del Sn de la capa de recubrimiento de Sn (no mostrada) se alean para formar la capa de aleación de Fe-Ni-Sn 105a. Además, la capa de recubrimiento de Sn residual (no mostrada) se queda con forma de isla, y por consiguiente se forma la capa con recubrimiento de Sn con forma de isla 105b.
15

La capa de recubrimiento de Ni (no mostrada), que se proporciona para formar la capa de aleación de Fe-Ni-Sn 105a y que contiene Ni o una aleación de Fe-Ni, se forma para asegurar la resistencia a la corrosión. El Ni es un metal altamente resistente a la corrosión. Por consiguiente, cuando el Ni se enchapa en la superficie de la chapa de acero 103, es posible mejorar la resistencia a la corrosión de la chapa de acero con tratamiento químico 10.

20 Un efecto de la mejora de la resistencia a la corrosión de la chapa de acero con tratamiento químico 10 con Ni se determina de acuerdo con la cantidad de Ni contenido en la capa de recubrimiento compuesto 106. Cuando la cantidad de Ni en la capa de recubrimiento compuesto 106 es 2 mg/m² o más por superficie individual en términos de la cantidad de metal Ni, se muestra el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión con Ni.

Por otro lado, cuanto mayor sea la cantidad de Ni en la capa de recubrimiento compuesto 106, más aumenta el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión. Sin embargo, cuando la cantidad de Ni en la capa de recubrimiento compuesto 106 es mayor que 200 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Ni, el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión con Ni se satura. Además, el Ni es un metal caro. Por consiguiente, cuando la cantidad de Ni en la capa de recubrimiento compuesto 106 es mayor que 200 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Ni, este caso no es preferible en un aspecto económico.
25

Por consiguiente, la cantidad de Ni en la capa de recubrimiento compuesto 106 se ajusta a 2 mg/m² a 200 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Ni. Más preferiblemente, la cantidad de Ni en la capa de recubrimiento compuesto 106 es 2 mg/m² a 180 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Ni. Cuando la capa de recubrimiento compuesto 106 contiene 2 mg/m² o más de Ni por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Ni, el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión con Ni se muestra de forma más efectiva. Además, cuando la cantidad de Ni en la capa de recubrimiento compuesto 106 se ajusta a 180 mg/m² o menos por superficie individual en términos de la cantidad de Ni, es posible reducir más el coste de producción.
30
35

Después de formarse la capa de recubrimiento de Ni descrita anteriormente (no mostrada), se forma la capa de recubrimiento de Sn (no mostrada). Además, la capa de recubrimiento de Sn (no mostrada) en esta realización puede estar configurada solo por Sn, o puede contener una impureza o una ligera cantidad de elemento además de Sn.

40 La capa de recubrimiento de Sn (no mostrada) se forma para asegurar la resistencia a la corrosión y soldabilidad de la chapa de acero con tratamiento químico 10. El Sn de por sí tiene alta resistencia a la corrosión, y una aleación de Sn formada mediante el tratamiento de fusión de estaño también tiene excelente resistencia a la corrosión y soldabilidad.

Después de formarse la capa de recubrimiento de Sn (no mostrada), se realiza el tratamiento de fusión de estaño. Según esto, la capa de aleación de Fe-Ni-Sn 105a se forma en la chapa de acero 103, y la capa de recubrimiento de Sn con forma de isla 105b se forma en la capa de aleación de Fe-Ni-Sn 105a.
45

En la capa de recubrimiento de Sn con forma de isla 105b, el Sn existe en una forma de isla, y en un lado inferior de la misma, la capa de aleación de Fe-Ni-Sn 105a, que es una capa inferior, está expuesta. La adhesión de película y la adhesión del recubrimiento de la chapa de acero con tratamiento químico 10 se aseguran debido a la capa de recubrimiento de Sn con forma de isla 105b.
50

En un tratamiento con calor después del laminado de película y la aplicación del recubrimiento, la chapa de acero con tratamiento químico 10 puede calentarse a una temperatura igual a o mayor que el punto de fusión (232°C) del Sn. En el caso de que la totalidad de la superficie de la capa de aleación de Fe-Ni-Sn 105a se recubra con Sn de forma diferente de esta realización, el Sn se funde u oxida debido al tratamiento con calor descrito anteriormente, y por consiguiente la adhesión de película y la adhesión de recubrimiento de la chapa de acero con tratamiento químico 10 puede no estar segura. Por consiguiente, este caso no es preferible.
55

La capa de recubrimiento compuesto 106 según esta realización contiene 0,1 a 10 g/m² de Sn por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Sn.

5 El Sn tiene excelente viabilidad, soldabilidad y resistencia a la corrosión. Cuando el tratamiento de fusión de estaño se realiza después del enchapado de Sn, es posible mejorar más la resistencia a la corrosión de la chapa de acero con tratamiento químico 10, y es posible conseguir una apariencia exterior superficial más preferida (apariciencia exterior superficial de espejo) de la chapa de acero con tratamiento químico 10. Se necesita que la capa de recubrimiento compuesto 10 contenga 0,1 g/m² de Sn por superficie individual de Sn en términos de la cantidad de metal de Sn para así mostrar el efecto descrito anteriormente.

10 Además, como la cantidad de Sn contenido en la capa de recubrimiento compuesto 106 aumenta, la viabilidad, la soldabilidad y la resistencia a la corrosión de la chapa de acero con tratamiento químico 10 se mejoran. Sin embargo, cuando la cantidad de Sn contenido es mayor que 10 g/m² por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Sn, el efecto descrito anteriormente con Sn se satura. Además, cuando la cantidad de Sn contenido es mayor que 10 g/m² por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Sn, esto no es preferible desde un aspecto económico. Por la razón descrita anteriormente, la cantidad de Sn contenido en la capa de recubrimiento compuesto 15 106 se ajusta a 10 g/m² o menos por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Sn.

Más preferiblemente, la cantidad de Sn contenido en la capa de recubrimiento compuesto 106 es 0,2 g/m² a 8 g/m² por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Sn. Cuando contiene 0,2 g/m² o más de Sn por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Sn, la capa de recubrimiento compuesto 106 puede mostrar de manera fiable el efecto descrito anteriormente con el Sn. Además, cuando la capa de recubrimiento compuesto 106 20 contiene 8 g/m² o menos de Sn por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Sn, es posible reducir más el coste de producción.

En la capa de recubrimiento compuesto 106, el total de la cantidad de Ni contenido en términos de la cantidad de metal de Ni y la cantidad de Sn en términos de la cantidad de metal de Sn es 50% en masa o más en base a la masa de la capa de recubrimiento compuesto 106. Preferiblemente, en la capa de recubrimiento compuesto 106, el total de la cantidad de Ni contenido en términos de la cantidad de metal de Ni y la cantidad de Sn contenido en términos de la 25 cantidad de metal de Sn es 70% en masa o más en base a la masa de la capa de recubrimiento compuesto 106.

La capa de recubrimiento compuesto 106 puede contener 1 a 2000 mg/m² de Fe por superficie individual en términos de la cantidad de metal Fe además de Ni y Sn como se describe anteriormente. Además, la capa de recubrimiento compuesto 106 puede contener impurezas inevitables que se mezclan en un proceso de producción y similar.

30 En el caso de usar la chapa de acero 103, en que se forma la capa de recubrimiento compuesto 106, como una chapa de acero para recipientes que almacenan contenidos ácidos tales como frutas ácidas, un tratamiento de recubrimiento no se realiza en una superficie que entra en contacto con los contenidos ácidos. Cuando la capa de recubrimiento compuesto 106 y los contenidos ácidos entran en contacto directo los unos con los otros, se eluye el Sn en la capa de recubrimiento compuesto 106, y es probable que reaccione con el O₂ contenido en los contenidos. Según esto, se evita la oxidación de los contenidos ácidos. 35

Sin embargo, el SnO, que se genera a través de la reacción entre Sn y O₂, es un compuesto amarillo. Según esto, la superficie de la chapa de acero 103, en que se forma la capa de recubrimiento compuesto 106, se decolora a amarillo (amarilleado) según la formulación de SnO. Cuando se da el amarilleado, los contenidos pueden malinterpretarse como que están en descomposición, y por consiguiente el amarilleado no es preferible. Según esto, los actuales 40 inventores han pensado en una configuración en que la capa de tratamiento químico 107 se forme en la capa de recubrimiento compuesto 106 para suprimir el amarilleado de la superficie de la chapa de acero 103 en que se forma la capa de recubrimiento compuesto 106.

Los presentes inventores han obtenido el siguiente descubrimiento. En el caso donde se forme la capa de tratamiento químico 107 que contiene Zr en la capa de recubrimiento compuesto 106, la cantidad adherida de la capa de 45 tratamiento químico 107 se vuelve igual a o mayor que una cantidad predeterminada, la capa de tratamiento químico 107 se decolora gradualmente a amarillo.

Por consiguiente, los presentes inventores han hecho una investigación adicional, y han encontrado una chapa de acero con tratamiento químico 10 en que el amarilleado de la capa de tratamiento químico 107 que contiene Zr se suprime, y se mantiene la apariencia externa satisfactoria. Es decir, en la invención, la capa de tratamiento químico 50 107, de la cual una cantidad adherida está en un intervalo específico y que contiene Zr, se forma en la capa de recubrimiento compuesto 106.

Con respecto a la capa de tratamiento químico 107

Como se muestra en la FIG. 1A y la FIG. 1B, la capa de tratamiento químico 107 se forma en la capa de recubrimiento compuesto 106. La capa de tratamiento químico 107 es una capa de película compuesta que principalmente contiene un compuesto de Zr, y contiene un 0,01 a 0,1 mg/m² de compuestos de Zr por superficie individual en términos de la 55 cantidad de metal de Zr y 0,01 a 5 mg/m² de compuestos de fosfato por superficie individual en términos de la cantidad de P.

En el caso donde dos películas de una película de Zr que contiene los compuestos de Zr y una película de fosfato que contiene los compuestos de fosfato se forman en la capa de recubrimiento compuesto 106 en un estado en que las dos películas solapan la una con la otra, se obtiene un cierto grado de efecto en la resistencia a la corrosión o adhesión, aunque el efecto no es suficiente en el uso práctico. Sin embargo, como es el caso con esta realización, cuando los compuestos de Zr y los compuestos de fosfato existen en la capa de tratamiento químico 107 en un estado de estar parcialmente mezclados, es posible conseguir resistencia a la corrosión y adhesión más excelentes en comparación al caso donde las dos películas se forman para solapar la una a la otra como se describe anteriormente.

El compuesto de Zr, que está contenido en la capa de tratamiento químico 107 según esta realización, tiene una función de mejora de la resistencia a la corrosión, adhesión y adhesión activa. Los ejemplos de los compuestos de Zr según esta realización incluyen óxido de Zr, fosfato de Zr, hidróxido de Zr, fluoruro de Zr y similares, y la capa de tratamiento químico 107 contiene una pluralidad de los compuestos de Zr. Una combinación preferida de los compuestos de Zr es una combinación del óxido de Zr, el fosfato de Zr y el fluoruro de Zr.

En un caso donde la cantidad de los compuestos de Zr contenidos en la capa de tratamiento químico 107 es 0,01 mg/m² o más por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Zr, la resistencia a la corrosión, adhesión de un recubrimiento y similares, y resistencia al amarilleado, que son adecuados en el uso práctico, están asegurados.

Por otro lado, mientras la cantidad de los compuestos de Zr contenidos aumenta, se mejoran la resistencia a la corrosión, adhesión y adhesión de un recubrimiento y similares. Sin embargo, cuando la cantidad de los compuestos de Zr contenidos es mayor que 0,1 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Zr, las características de amarilleado de la capa de tratamiento químico 107 de acuerdo con una variación siendo el paso de tiempo significativo. La capa de tratamiento químico 107 según esta realización contiene al menos 0,01 mg/m² de compuestos de Zr por superficie individual en término de la cantidad de metal de Zr.

El límite superior de la cantidad de compuestos de Zr contenidos es 0,06 mg/m² o menos por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Zr, y más preferiblemente menos de 0,06 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Zr.

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

Cuando la cantidad de los compuestos de Zr contenidos se ajusta al intervalo descrito anteriormente, es posible conseguir resistencia a la corrosión, adhesión, adhesión de un recubrimiento y similares más excelentes, y resistencia al amarilleado.

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

Los compuestos de fosfato según esta realización tienen una función de mejora de la resistencia a la corrosión, adhesión y adhesión activa. Ejemplos de los compuestos de fosfato según esta realización incluyen fosfato de Fe, fosfato de Sn, fosfato de Zr, y similares que se forman a través de una reacción entre iones fosfato y compuestos que están incluidos en la chapa de acero 103, la capa de recubrimiento compuesto 106, y la capa de tratamiento químico 107. La capa de tratamiento químico 107 puede contener una clase o dos o más clases de los compuestos de fosfato.

Cuanto mayor es la cantidad de los compuestos de fosfato contenidos en la capa de tratamiento químico 107, más se mejoran la resistencia a la corrosión, adhesión y adhesión activa de la chapa de acero con tratamiento químico 10. Específicamente, en el caso donde la cantidad de los compuestos de fosfato contenidos en la capa de tratamiento químico 107 es mayor que 0,01 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de P, resistencia a la corrosión, adhesión, adhesión de funcionamiento y similares, y resistencia al amarilleado, que son adecuados en el uso práctico, están asegurados.

Por otro lado, cuando aumenta la cantidad de los compuestos de fosfato contenidos, también se mejoran la resistencia a la corrosión, adhesión y adhesión activa. Sin embargo, cuando la cantidad de los compuestos de fosfato contenidos es mayor que 5 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de P, las características de amarilleado de la capa de tratamiento químico 107 de acuerdo con una variación del paso del tiempo se vuelven significativas. Por consiguiente, la capa de tratamiento químico 107 según esta realización contiene 0,01 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 contenidos es preferiblemente 4 mg/m² o menos por superficie individual en términos de la cantidad de P, y más preferiblemente menos que 1 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de P.

Además, el límite inferior de la cantidad de los compuestos de fosfato contenidos es preferiblemente 0,03 mg/m² o más por superficie individual en términos de la cantidad de P. Cuando la cantidad de los compuestos de fosfato contenidos se ajusta al intervalo descrito anteriormente, es posible conseguir resistencia a la corrosión, adhesión, adhesión activa y resistencia al amarilleado más excelentes.

Además, la capa de tratamiento químico 107 puede contener además impureza inevitable que se mezclan en un proceso de producción y similares además de los compuestos de Zr y el compuesto de fosfato. Además, en el caso donde la capa de tratamiento químico 107 contiene Cr, el límite superior de la cantidad de Cr contenido es 2 mg/m².

5 La chapa de acero con tratamiento químico 10 según a esta realización incluye la capa de tratamiento químico 107 descrito anteriormente, y por consiguiente muestra excelente resistencia al amarilleado. Por ejemplo, cuando la chapa de acero con tratamiento químico 10 se usa para el almacenaje durante 4 semanas en un medio de una temperatura de 40°C y una humedad de 80%, un valor (en adelante, denominado como "valor ΔYI"), que se obtiene extrayendo un valor YI de la chapa de acero con tratamiento químico antes del almacenaje desde un valor YI (índice de amarillez) de la chapa de acero con tratamiento químico después del almacenaje, es 1,7 o menos. Es decir, el valor ΔYI en un caso de almacenaje durante 4 semanas en un medio de una temperatura de 40°C y una humedad de 80% es 1,7 o menos.

10 El valor YI es un valor obtenido digitalizando valores triestímulo (que perciben la sensibilidad de rojo, azul y amarillo que se sienten por los ojos de los seres humanos) de un color. Cuando el valor YI muestra un valor que es mayor en un lado positivo, el amarillo se vuelve oscuro. Cuando el valor YI muestra un valor que es mayor en un lado negativo, el blanco azulado se vuelve oscuro. Por consiguiente, después del almacenaje en el medio descrito anteriormente, en un caso donde el valor ΔYI es un valor positivo, este caso representa un aumento en el índice de amarillez, y en un caso donde el valor ΔYI es un valor negativo, este caso representa una disminución en el índice de amarillez y un aumento en el grado de blancura azulada.

15 Además, el valor YI se calcula sustituyendo valores triestímulo X, Y y Z obtenidos usando un medidor de la medida de blanco en la siguiente expresión (1).

20 Valor YI = $100(1,28X-1,06Z) \div Y \dots(1)$

Aquí, en un caso donde el valor ΔYI es mayor que 1,7, es posible percibir que un objeto se vuelve amarillo. Por otro lado, en un caso la chapa de acero con tratamiento químico 10 según esta realización se almacena durante 4 semanas en un medio de una temperatura de 40°C y una humedad de 80%, el valor ΔYI antes y después del almacenaje es 1,7 o menos. Es decir, en un caso de comparación del índice de amarillez de la chapa de acero con tratamiento químico 10 después del almacenaje durante 4 semanas en un medio de una temperatura de 40°C y una humedad de 80%, y el índice de amarillez de la chapa de acero con tratamiento químico 10 antes del almacenaje, es difícil percibir un aumento (amarilleado) en el índice de amarillez de la chapa de acero con tratamiento químico 10. Según esto, en la chapa de acero con tratamiento químico 10 según esta realización, el índice de amarillez en la apariencia exterior no varía con el paso del tiempo, y la apariencia exterior satisfactoria puede mantenerse durante un largo periodo de tiempo.

Además, en esta realización, el rendimiento de mantenimiento de la apariencia exterior satisfactoria durante un largo periodo de tiempo se denomina como "resistencia al amarilleado".

Con respecto a la estructura de capas de la chapa de acero con tratamiento químico 10

35 Como se describe anteriormente, la chapa de acero con tratamiento químico 10 incluye la capa de recubrimiento compuesto 106 en la chapa de acero 103, y la capa de tratamiento químico 107 en la capa de recubrimiento compuesto 106. Es decir, en la chapa de acero con tratamiento químico 10, la chapa de acero 103 y la capa de recubrimiento compuesto 106 están en contacto la una con la otra, y no se proporciona otra capa entre la chapa de acero 103 y la capa de recubrimiento compuesto 106. De forma similar, en la chapa de acero con tratamiento químico 10, la capa de recubrimiento compuesto 106 y la capa de tratamiento químico 107 están en contacto la una con la otra, y no se proporciona otra capa entre la capa de recubrimiento compuesto 106 y la capa de tratamiento químico 107.

Con respecto al método de medida de la cantidad de componente contenido

45 Aquí, por ejemplo, la cantidad de metal de Ni y la cantidad de metal de Sn en la capa de recubrimiento compuesto 106 puede medirse usando un método de rayos X fluorescente. En este caso, se crea una curva de calibrado con respecto a la cantidad de metal de Ni o la cantidad de metal de Sn por adelantado usando una muestra conocida para la medida de la cantidad de metal de Ni y la cantidad de metal de Sn, y la cantidad de metal de Ni o la cantidad de metal de Sn está relativamente especificada usando la curva de calibrado que se crea.

50 Por ejemplo, la cantidad de metal de Zr y la cantidad de P en la capa de tratamiento químico 107 puede medirse por análisis cuantitativo tal como análisis de rayos X fluorescente. Además, es posible especificar la existencia de un compuesto en la capa de tratamiento químico 107 realizando el análisis con espectroscopia fotoelectrónica por rayos X (XPS).

Además, el método de medida de cada componente no está limitado al método descrito anteriormente, y puede aplicarse un método de medida conocido al mismo.

Con respecto al método de medida del valor YI

La medida del valor YI (índice de amarillez) puede realizarse usando un espectrofotómetro basado en JIS Z-8722

condición c. Con respecto a un tipo de medida, la medida puede realizarse a través de la medida de SCI (que incluye luz de reflexión regular) que es menos susceptible a un efecto mediante una propiedad de superficie. Además, con respecto a las condiciones de medida, es importante realizar la medida bajo condiciones constantes tal como una fuente de luz constante, humedad constante y una temperatura constante.

- 5 Además, en la medida del valor YI, por ejemplo, es preferible medir los valores YI en una pluralidad de puntos de medida como 20 puntos arbitrarios por 1 m², y usar un valor promedio de los mismos. Aquí, los puntos de medida representan una pluralidad de puntos de medida arbitrarios en una superficie individual en la parte de la superficie más externa de la capa de tratamiento químico 107. Además, es preferible que los puntos de medida se ajusten a puntos que están separados los unos de los otros por al menos 10 cm. Específicamente, en el caso de una chapa grande que tiene dimensiones de 1 m x 1 m, es preferible que los puntos de medida se muestreen, y los puntos separados los unos de los otros por 10 cm o más se muestrean para realizar la medida.

Con respecto al método de producción de la chapa de acero con tratamiento químico 10

- 15 Después, un método para producir la chapa de acero con tratamiento químico 10 según esta realización se describirá en detalle con referencia a la FIG. 2. La FIG. 2 es un diagrama de flujo que muestra un ejemplo de un flujo del método de producción de la chapa de acero con tratamiento químico según esta realización.

Proceso de pre-tratamiento

En el método de producción de la chapa de acero con tratamiento químico 10 según esta realización, primero, se realiza un tratamiento preliminar conocido con respecto a la chapa de acero 103 cuando sea necesario (etapa S101).

Proceso de enchapado

- 20 Después, la capa de recubrimiento compuesto 106 se forma en una superficie de la chapa de acero 103 (etapa S103). Cuando se forma la capa de recubrimiento compuesto 106, una capa de recubrimiento de Ni (no mostrada) que consiste en Ni o una aleación de Fe-Ni se forma en la superficie de la chapa de acero 103, y una capa de recubrimiento de Sn (no mostrada) se forma adicionalmente en la capa de recubrimiento de Ni (no mostrada).

- 25 Como un método de formación de la capa de recubrimiento de Ni (no mostrada) que consiste en Ni o una aleación de Fe-Ni, puede usarse un método de enchapado eléctrico típico (por ejemplo, un método electrolítico catódico).

Un método de formación de la capa de recubrimiento de Sn (no mostrada) no está además particularmente limitado. Por ejemplo, puede usarse un método de enchapado eléctrico conocido, un método de inmersión de la chapa de acero 103 en Sn fundido para enchapar, y similares.

- 30 En el caso de formar la capa de recubrimiento de Ni (no mostrada) usando un método de enchapado por difusión, después de realizar el enchapado de Ni en la superficie de la chapa de acero 103, y un tratamiento por difusión de formación de una capa de difusión se realiza en un horno de recocido. Un tratamiento de nitruración puede realizarse antes y después del tratamiento de difusión, o de forma simultánea con el tratamiento de difusión. Incluso cuando se realiza el tratamiento de nitruración, un efecto con Ni en la capa de recubrimiento de Ni (no mostrada) en esta realización, y un efecto por el tratamiento de nitruración puede mostrarse sin interferencia del uno al otro.

- 35 Proceso de tratamiento de fusión de estaño (tratamiento de reflujo)

- 40 Después de formar la capa de recubrimiento de Sn (no mostrada), se realiza un tratamiento de fusión de estaño (tratamiento de reflujo) (etapa S104). Mientras se realiza el tratamiento de fusión de estaño, el Sn fundido, Fe en la chapa de acero 103, y Ni en la capa de recubrimiento de Ni (no mostrada) se alean, formando por consiguiente la capa de aleación Fe-Ni-Sn 105a y la capa de recubrimiento de Sn con forma de isla 105b que se forma en una forma de isla y está formada de Sn. La capa de recubrimiento de Sn con forma de isla 105b puede formarse controlando de forma apropiada el tratamiento de fusión de estaño.

Proceso de tratamiento químico

Después, la capa de tratamiento químico 107 se forma en la capa de recubrimiento compuesto 106 a través de un tratamiento electrolítico catódico o un tratamiento de inmersión (etapa S105).

- 45 La capa de tratamiento químico 107 se forma a través un tratamiento electrolítico catódico o un tratamiento de inmersión, aunque un líquido de tratamiento químico se usa en cualquier caso. El líquido de tratamiento químico según esta realización contiene 10 ppm a menos de 500 ppm de iones de Zr, 10 ppm a 20000 ppm de iones de F, 10 ppm a 3000 ppm de iones fosfato, y 100 ppm a 30000 ppm en una cantidad total de iones nitrato e iones sulfato.

- 50 De los iones nitrato y los iones sulfato contenidos en el líquido de tratamiento químico en una cantidad total de 100 ppm a 30000 ppm, tanto los iones nitrato como los iones sulfato pueden estar contenidos en el líquido de tratamiento químico, o solo cualquiera de los iones nitrato y los iones sulfato pueden estar contenidos en el líquido de tratamiento químico.

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

5 Cuando la concentración de los iones de Zr se ajusta a 100 ppm o más, es posible prevenir de forma más exacta una disminución en una cantidad adherida de Zr. Además, cuando la concentración de los iones F se ajusta a 100 ppm o más, es posible prevenir de forma más exacta la turbidez blanca de la capa de tratamiento químico 107 de acuerdo con la precipitación de un fosfato.

De forma similar, cuando la concentración de los iones fosfato se ajusta a 20 ppm o más, es posible prevenir de forma más exacta la turbidez blanca de la capa de tratamiento químico 107 de acuerdo con la precipitación del fosfato.

10 Cuando la concentración total de los iones nitrato y los iones sulfato se ajusta a 1000 ppm o más, es posible prevenir de forma más exacta una disminución en eficiencia de adhesión de la capa de tratamiento químico 107.

15 En el caso donde la concentración total de los iones nitrato y los iones sulfato es menor que 1000 ppm, la eficiencia de adhesión de los iones de Zr es baja, y por consiguiente la cantidad de Zr contenido en la capa de tratamiento químico 107 disminuye. Por consiguiente, este caso no es preferible. Por otro lado, cuando la concentración total de los iones nitrato y los iones sulfato es mayor que 20000 ppm, la eficiencia de adhesión de los iones de Zr es alta, y por consiguiente la cantidad de Zr contenido en la capa de tratamiento químico 107 aumenta excesivamente. Por consiguiente, este caso no es preferible.

20 Además, cuando los límites superiores de los respectivos componentes en el líquido de tratamiento químico se ajustan a los valores descritos anteriormente, es posible reducir de forma más exacta el coste de producción de la capa de tratamiento químico 107.

25 Es preferible que el pH del líquido del tratamiento químico esté en un intervalo de 3,1 a 3,7, y más preferiblemente aproximadamente 3,5. Pueden añadirse ácido nítrico, amoníaco y similares al líquido de tratamiento químico para el ajuste de pH del mismo como sea necesario. Además, incluso en cualquier líquido de tratamiento químico que se usa en el tratamiento electrolítico y el líquido de tratamiento químico que se usa en el tratamiento de inmersión, es preferible satisfacer las condiciones de pH del líquido del tratamiento químico.

30 Es preferible que una temperatura del líquido de tratamiento químico sea igual a o mayor que 5°C y menor que 90°C. En un caso donde la temperatura del líquido de tratamiento químico sea menor que 5°C, la eficiencia de formación de la capa de tratamiento químico 107 es pobre, y no es económicamente eficiente. Por consiguiente, este caso no es preferible. Además, en un caso donde la temperatura del líquido de tratamiento químico es 90°C o mayor, una estructura de la capa de tratamiento químico 107 que se forma no es uniforme, y un defecto tal como rotura y una micro-rotura se da. El defecto se convierte en el origen de la corrosión y similar, y por consiguiente este caso no es preferible. Además, incluso en cualquier líquido de tratamiento químico que se usa en el tratamiento electrolítico y el líquido de tratamiento químico que se usa en el tratamiento de inmersión, es preferible satisfacer las condiciones de temperatura del líquido de tratamiento químico.

35 Además, cuando la temperatura del líquido de tratamiento químico se ajusta a ser mayor que una temperatura de superficie de la chapa de acero 103 en que se forma la capa de recubrimiento compuesto 106, la reactividad del líquido de tratamiento químico aumenta a una interfase, y por consiguiente la eficiencia de adhesión de la capa de tratamiento químico 107 se mejora. Según esto, es preferible que la temperatura del líquido de tratamiento químico sea mayor que la temperatura superficial de la chapa de acero 103 en que se forma la capa de recubrimiento compuesto 106.

40 Caso de formación de la capa de tratamiento químico 107 mediante tratamiento electrolítico

45 Es preferible que una densidad de corriente en el tratamiento electrolítico sea 0,5 A/dm² a 20 A/dm². En un caso donde la densidad de corriente es menor que 0,5 A/dm², la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 disminuye, y un tiempo de tratamiento electrolítico puede ser mayor, y por consiguiente este caso no es preferible. Además, en un caso donde la densidad de corriente es mayor que 20 A/dm², la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 se vuelve excesivo, y en la capa de tratamiento químico 107 que se forma, una parte que no está suficientemente adherida puede lavarse (quitarse) en un proceso de lavado a través del lavado con agua después del tratamiento electrolítico. Por consiguiente, este caso no es preferible.

50 Es preferible que el tiempo de tratamiento electrolítico sea 0,05 segundos a 10 segundos. En un caso donde el tiempo de tratamiento electrolítico es más corto que 0,05 segundos, la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 disminuye, y no se obtiene el rendimiento deseado. Por consiguiente, este caso no es preferible. Por otro lado, en un caso donde el tiempo de tratamiento electrolítico es mayor que 10 segundos, la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 se vuelve excesiva, y en la capa de tratamiento químico 107 que se forma, una parte que no está suficientemente adherida puede lavarse (quitarse) en un proceso de lavado a través del lavado de agua después del tratamiento electrolítico. Por consiguiente, este caso no es preferible.

55 Caso de formación de capa de tratamiento químico 107 mediante tratamiento de inmersión

La capa de tratamiento químico 107 según esta realización puede formarse a través de un tratamiento de inmersión usando el líquido de tratamiento químico. En un caso de formación de la capa de tratamiento químico 107 a través del tratamiento de inmersión, la chapa de acero 103 que incluye la capa de recubrimiento compuesto 106 se sumerge en el líquido de tratamiento químico descrito anteriormente durante 0,2 a 100 segundos.

- 5 En un caso donde un tiempo de inmersión es más corto que 0,2 segundos, la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 no es suficiente, y por consiguiente este caso no es preferible. Por otro lado, en un caso donde el tiempo de inmersión es mayor que 100 segundos, la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 se vuelve excesiva, y en la capa de tratamiento químico 107, una parte que no está suficientemente adherida puede lavarse (quitarse) en un proceso de lavado a través de lavado de agua después del tratamiento electrolítico.
- 10 Por consiguiente, este caso no es preferible.

Además, en la formación de la capa de tratamiento químico según esta realización, puede añadirse además ácido tánico al líquido de tratamiento químico. Cuando el ácido tánico se añade al líquido de tratamiento químico, el ácido tánico reacciona con Fe en la chapa de acero 103, y una película de ácido tánico Fe se forma en la superficie de la chapa de acero 103. La película del ácido tánico Fe mejora la resistencia a la corrosión y la adhesión, y es preferible.

- 15 Como un disolvente del líquido de tratamiento químico, por ejemplo, puede usarse agua desionizada, agua destilada, y similares. La conductividad eléctrica del disolvente del líquido de tratamiento químico es preferiblemente 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ o menos, más preferiblemente 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ o menos, y aún más preferiblemente 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ o menos. Sin embargo, el disolvente del líquido de tratamiento químico no está limitado a eso, y puede seleccionarse de forma apropiada de acuerdo con un material a disolver, un método de formación, condiciones de formación de la capa de tratamiento químico 107, y similares. Sin embargo, es preferible usar agua desionizada o agua destilada desde aspectos de la
- 20 productividad industrial en base a la estabilidad en una cantidad adherida de cada componente, coste y medioambiente.

- Como una fuente de suministro de Zr, por ejemplo, puede usarse un complejo de Zr tal como H_2ZrF_6 . El Zr en el complejo de Zr existe como Zr^{4+} en el líquido de tratamiento químico a través de una reacción de hidrólisis de acuerdo con un aumento en pH a una interfase de electrodo catódico. Los iones de Zr realizan la reacción de deshidratación y condensación con un grupo hidroxilo (-OH) que existe en una superficie metálica en el líquido de tratamiento químico para formar un compuesto tal como ZrO_2 y $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$.
- 25

Proceso posterior al tratamiento

- Después, se realiza un post-tratamiento conocido cuando sea necesario con respecto a la chapa de acero 103 en que se forman la capa de recubrimiento compuesto 106 y la capa de tratamiento químico 107 (etapa S107).
- 30

A través del tratamiento realizado en este flujo, se produce la chapa de acero con tratamiento químico 10 según esta realización.

Ejemplos

- En adelante, la chapa de acero con tratamiento químico y el método de producción de la chapa de acero con tratamiento químico según esta realización de la invención se describirán en detalle con referencia a los ejemplos. Además, los siguientes ejemplos son ejemplos de la chapa de acero con tratamiento químico y el método de producción de la chapa de acero con tratamiento químico según la realización de la invención, y la chapa de acero con tratamiento químico y el método de producción de la chapa de acero con tratamiento químico según la realización de la invención no se limitan a los siguientes ejemplos.
- 35

Ejemplo 1

40

En adelante, primero, se hizo la verificación de cómo varía el valor YI antes y después del almacenaje durante 4 semanas en un medio de una temperatura de 40°C y una humedad de 80% mientras varía la cantidad de Zr contenido en la capa de tratamiento químico. Además, la cantidad de Zr contenido y el valor YI se midieron mediante el método descrito anteriormente.

- En el ejemplo 1, una chapa de acero, que se usa típicamente como una chapa de acero para recipientes, se usó como un metal base, y la capa de recubrimiento compuesto se formó en la chapa de acero. La cantidad de Ni contenido en la capa de recubrimiento compuesto se ajustó a 120 mg/m^2 por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Ni, y la cantidad de Sn contenido se ajustó a 2,8 g/m^2 por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Sn. Además, una pluralidad de muestras que incluyen las capas de tratamiento químico, en que las cantidades de compuestos de Zr contenidos eran diferentes los unos de los otros, se produjeron cambiando la concentración de iones Zr en el líquido de tratamiento químico. Aquí, la cantidad de compuestos de fosfato contenidos en cada muestra se ajustó a 3,0 mg/m^2 por superficie individual en términos de la cantidad de P.
- 50

Los resultados obtenidos se muestran en la FIG. 3.

5 En la FIG.3, el eje horizontal representa la cantidad de compuestos de Zr (la cantidad de metal de Zr) contenida en la capa de tratamiento químico, y el eje vertical representa un valor (valor ΔYI) obtenido restando un valor YI antes del almacenaje de un valor YI después del almacenaje. Como está claro a partir de la FIG. 3, en un caso donde la cantidad de Zr contenido fue 0,01 a 0,10 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Zr (en donde las chapas de acero con tratamiento químico en el intervalo de 0,01 a 0,06 mg/m² por superficie individual en términos de la cantidad de metal de Zr representan la invención), el valor ΔYI fue 1,7 o menos, y un aumento en el índice de amarillez de acuerdo con el almacenaje con el paso de tiempo no se reconoció.

10 A partir de los resultados, cuando la cantidad de compuestos de Zr contenidos en la capa de tratamiento químico se ajustó al intervalo predeterminado, podría verse que la chapa de acero con tratamiento químico producido tenía resistencia al amarilleado.

Ejemplo 2

15 Después, una chapa de acero, que se usa típicamente como una chapa de acero para recipientes, se usó como un metal base, y una capa de tratamiento químico que incluía una capa de recubrimiento compuesto que tenía la cantidad de metal de Sn y la cantidad de metal de Ni como se muestra en la siguiente Tabla 1, y una capa de tratamiento químico que tenía la cantidad de metal de Zr y la cantidad de P como se muestra en la siguiente Tabla 1 se formaron respectivamente por el método descrito anteriormente, en donde los ejemplos A1, A2, A4, A5, A7 y A11 a A19 en la Tabla 1 representan la invención, siendo los ejemplos A3, A6 y A8 los ejemplos de referencia.

20 Con respecto a las respectivas muestras que se produjeron como se describe anteriormente, se midió el valor ΔYI antes y después del almacenaje durante 4 semanas en un medioambiente de una temperatura de 40°C y una humedad de 80%.

La cantidad de cada componente contenido, y el valor ΔYI se midieron por el método descrito anteriormente.

Evaluación de la resistencia a la corrosión

25 Como un líquido de prueba de resistencia a la corrosión, se usó ácido acético al 3%. La chapa de acero con tratamiento químico como la muestra se cortó a una dimensión de Φ 35 mm. La muestra cortada se puso en una entrada de una botella resistente al calor en que se puso el líquido de prueba de resistencia a la corrosión, y se fijó a ella. Después de realizar un tratamiento de calor a 121°C durante 60 minutos, una parte de contacto entre la muestra y el líquido de prueba de resistencia a la corrosión se observó para evaluar el grado de corrosión de la muestra. Específicamente, la siguiente evaluación de diez etapas se realizó usando un área de una parte que no está corroída con respecto al área total de la parte de contacto entre la muestra y el líquido de prueba de resistencia a la corrosión. Además, una puntuación es 5 puntos o más, la chapa de acero puede usarse como una chapa de acero para recipientes.

- 10 puntos: 100% a 90%
- 9 puntos: menos de 90% e igual a o mayor que 80%
- 8 puntos: menos de 80% e igual a o mayor que 70%
- 35 7 puntos: menos de 70% e igual a o mayor que 60%
- 6 puntos: menos de 60% e igual a o mayor que 50%
- 5 puntos: menos de 50% e igual a o mayor que 40%
- 4 puntos: menos de 40% e igual a o mayor que 30%
- 3 puntos: menos de 30% e igual a o mayor que 20%
- 40 2 puntos: menos de 20% e igual a o mayor que 10%
- 1 punto: menos de 10% e igual a o mayor que 0%

En un punto de evaluación de resistencia a la corrosión, 10 puntos a 9 puntos se describen como "muy buena", 8 puntos a 5 puntos se describen como "buena", y 4 puntos o menos se describen como "no bueno".

Tabla 1

	Símbolo	Chapa de acero con tratamiento químico				Evaluación de la característica		
		Capa de recubrimiento compuesto		Capa de tratamiento químico		Resistencia a la corrosión	Valor ΔYI	
		Cantidad de metal de Ni	Cantidad de metal de Sn	Cantidad de metal de Zr	Cantidad de P			
		(mg/m ²)	(g/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)			
Ejemplos	A1	2,2	0,4	0,05	2,5	Buena	1,0	
	A2	198	0,5	0,02	4,3	Muy buena	1,1	
	A3	81	0,2	0,08	4,1	Buena	1,6	
	A4	178	9,8	0,02	3,9	Muy buena	0,9	
	A5	3	2,2	0,03	1,6	Muy buena	0,6	
	A6	149	2,9	0,09	3,4	Muy buena	1,6	
	A7	175	0,3	0,04	0,02	Muy buena	0,4	
	A8	35	9,0	0,07	4,8	Muy buena	1,6	
	A11	47	7,5	0,06	1,4	Muy buena	0,9	
	A12	35	6,0	0,02	3,8	Muy buena	1,0	
	A13	149	4,2	0,06	0,8	Muy buena	0,7	
	A14	121	2,1	0,010	0,04	Muy buena	0,4	
	A15	178	9,6	0,03	4,0	Muy buena	1,1	
	A16	41	0,2	0,03	2,2	Buena	0,7	
	A17	5,5	7,8	0,010	2,6	Muy buena	0,6	
	A18	25	1,1	0,014	1,6	Muy buena	0,2	
	A19	26	0,9	0,05	3,0	Muy buena	0,3	
	Ejemplos comparativos	a1	<u>1,2</u>	4,8	0,05	3,1	No buena	1,2
		a2	134	<u>0,04</u>	0,04	1,2	No buena	0,6
a3		188	5,0	<u>0,004</u>	3,0	Muy buena	<u>5,2</u>	
a4		191	4,0	<u>0,4</u>	2,3	Muy buena	<u>8,5</u>	
a5		197	<u>15</u>	0,07	<u>0,003</u>	Muy buena	<u>5,3</u>	
a6		<u>302</u>	4,8	0,04	<u>10,5</u>	Muy buena	<u>6,3</u>	

5 Como se muestra en la Tabla 1, en los ejemplos A1 a A19 (siendo los ejemplos A3, A6 y A8 ejemplos de referencia), la resistencia a la corrosión y la resistencia al amarilleado fueron excelentes. Por otro lado, en los ejemplos comparativos a1 a a6, cualquiera de la resistencia a la corrosión y la resistencia al amarilleado fue pobre.

Ejemplo 3

10 Una chapa de acero, que se usa típicamente como una chapa de acero para recipientes, se usó como metal base, y se realizó un tratamiento químico en una capa de recubrimiento compuesto que tenía la cantidad de metal de Sn y la cantidad de metal de Ni como se muestra en la siguiente Tabla 2 bajo condiciones mostradas en la siguiente Tabla 3 para formar una capa de tratamiento químico. Con respecto a cada muestra, la resistencia a la corrosión y la resistencia al amarilleado se midieron por el mismo método como se describe anteriormente.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 2

	Símbolo	Capa de recubrimiento compuesto	
		Cantidad de metal de Ni	Cantidad de metal de Sn
		(mg/m ²)	(g/m ²)
Ejemplos	B1	137	3,9
	B2	65	9,4
	B3	64	7,5
	B4	57	3,5
	B5	25	3,6
	B6	55	3,6
	B7	32	8,2
	B8	62	6,7
	B9	12	6,5
	B10	24	5,5
	B11	99	6,2
	B12	57	9,5
	B13	95	7,9
	B14	51	5,1
	B15	62	0,5
	B16	93	9,3
	B17	56	4,5
	B18	32	7,5
	B19	58	2,5
	B20	59	1,4
	B21	53	0,2
	B22	24	3,2
	B23	31	9,4
	B24	33	5,6
	B25	60	5,4
	B26	32	8,1
	B27	55	2,2
	B28	82	8,1
	B29	71	3,9
	B30	92	0,7
Ejemplos comparativos	b1	31	9,3
	b2	55	4,0
	b3	92	7,4
	b4	179	0,4
	b5	167	4,4
	b6	118	9,4
	b7	173	0,3
	b8	67	1,0
	b9	172	0,4

Tabla 3

	Símbolo	Tratamiento químico								
		Baño de tratamiento químico						Tratamiento electrolítico		Tratamiento por inmersión
		Ion de Zr (ppm)	Ion de F (ppm)	Ion fosfato (ppm)	Ion nitrato (ppm)	Ion sulfato (ppm)	Temperatura del baño (°C)	Corriente (A/dm ²)	Tiempo (s)	Tiempo (s)
Ejemplos	B1	11	906	2885	226	9979	80	14	6	-
	B2	483	1089	739	27017	794	78	7	3	-
	B3	102	11	1204	18780	6764	14	6	3	-
	B4	120	19200	2266	18903	3934	62	8	5	-
	B5	460	6733	11	14702	2891	36	1	5	-
	B6	72	4546	2974	24620	851	11	18	5	-
	B7	25	8778	2839	112	-	37	19	6	-
	B8	239	15415	2228	29830	-	27	9	2	-
	B9	47	13645	100	-	11	54	5	7	-
	B10	334	2485	2610	-	29982	49	6	2	-
	B11	200	16478	2649	16073	9158	6	13	2	-
	B12	396	6992	1344	6645	7789	89	6	4	-
	B13	31	6392	1119	13265	2371	76	0,6	10	-
	B14	492	2205	2113	17786	9930	79	19	3	-
	B15	268	1402	2951	5940	6707	75	18	0,1	-
	B16	82	2793	1540	8195	9667	86	1	10	-
	B17	499	6694	521	157	140	86	-	-	0,3
	B18	272	11444	746	356	402	74	-	-	98
	B19	104	4536	1679	8996	1893	44	10	3	-
	B20	423	12803	674	27408	7444	35	1	1	-
	B21	135	108	529	15517	2515	75	5	5	-
	B22	195	16830	898	500	1867	40	1	2	-
	B23	435	19374	23	10758	7665	55	11	9	-
	B24	479	17587	1982	19672	2300	47	11	9	-
	B25	161	2979	683	1029	34	65	9	3	-
	B26	111	2042	1622	19384	86	76	12	2	-
	B27	123	17078	2747	22	1123	72	8	3	-
	B28	77	13776	938	863	18994	40	1	8	-
	B29	486	18820	804	14820	15019	7	12	0,1	-
	B30	374	10636	811	10731	12657	36	17	3	-
Ejemplos comparativos	b1	673	<u>26340</u>	599	14051	6743	15	10	7	-
	b2	2	<u>4</u>	2896	7934	4528	51	15	6	-
	b3	320	5105	<u>3</u>	<u>35242</u>	<u>37534</u>	70	3	3	-
	b4	170	18280	<u>3525</u>	<u>63</u>	<u>8</u>	<u>97</u>	11	0,5	-
	b5	355	14505	1609	7150	20221	<u>2</u>	<u>36</u>	8	-
	b6	428	15393	1703	20690	2625	18	<u>0,2</u>	<u>134</u>	-
	b7	324	901	2520	22786	6854	54	10	<u>0,03</u>	-
	b8	391	10064	1801	10099	17970	28	-	-	<u>0,08</u>
	b9	4	981	2320	20984	6738	43	-	-	<u>133</u>

Tabla 4

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

Como se muestra en la Tabla 4, en los ejemplos B1 a B30, la resistencia a la corrosión y la resistencia al amarilleado fueron excelentes. Por otro lado, en los ejemplos comparativos b1 a b9, la resistencia a la corrosión fue excelente, pero la resistencia al amarilleado fue pobre.

- 5 Anteriormente, la relación preferida de la invención se ha descrito en detalle con referencia a los dibujos adjuntos, aunque la invención no está limitada al ejemplo. Debería entenderse por los expertos en la técnica que varios ejemplos de modificación y variaciones pueden hacerse en un alcance de las reivindicaciones, y estos también pertenecen al alcance técnico de la invención.

Aplicabilidad industrial

- 10 Según la realización, es posible proporcionar una chapa de acero con tratamiento químico que tenga excelente resistencia al amarilleado y resistencia a la corrosión, y un método para producir la chapa de acero con tratamiento químico.

Breve descripción de los símbolos de referencia

- 10: Chapa de acero con tratamiento químico
103: chapa de acero
15 105a: capa de aleación de Fe-Ni-Sn
105b: capa de recubrimiento de Sn con forma de isla
106: capa de recubrimiento compuesto
107: capa de tratamiento químico

REIVINDICACIONES

1. Una chapa de acero con tratamiento químico (10) que comprende:
una chapa de acero (103);
una capa de recubrimiento compuesto (106) que se forma en al menos una superficie de la chapa de acero (103), y contiene 2 a 200 mg/m² de Ni en términos de una cantidad de metal de Ni y 0,1 a 10 g/m² de Sn en términos de una cantidad de metal de Sn, y en que se forma una capa de recubrimiento de Sn con forma de isla (105b) en una capa de aleación de Fe-Ni-Sn (105a); y caracterizada por una capa de tratamiento químico (107) que se forma en la capa de recubrimiento compuesto (106), y contiene 0,01 a 0,06 mg/m² de compuestos de Zr en términos de una cantidad de metal de Zr, 0,01 a 5 mg/m² de compuestos fosfato en términos de una cantidad de P e impurezas inevitables.
2. La chapa de acero con tratamiento químico (10) según la reivindicación 1, en donde la capa de tratamiento químico (107) contiene 0,02 mg/m² o más de los compuestos de Zr en términos de la cantidad de metal de Zr.
3. La chapa de acero con tratamiento químico (10) según la reivindicación 1 o 2, en donde la capa de tratamiento químico (107) contiene 4 mg/m² o menos de los compuestos fosfato en términos de la cantidad de P.
4. La chapa de acero con tratamiento químico (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la capa de tratamiento químico (107) contiene menos de 1 mg/m² de los compuestos de fosfato en términos de la cantidad de P.
5. La chapa de acero con tratamiento químico (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la capa de tratamiento químico (107) contiene 0,03 mg/m² o más de los compuestos fosfato en términos de la cantidad de P.
6. La chapa de acero con tratamiento químico (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la capa de recubrimiento compuesto (106) contiene 2 a 180 mg/m² de Ni en términos de la cantidad de metal de Ni, y 0,2 a 8 g/m² de Sn en términos de la cantidad de metal de Sn.
7. Un método para producir una chapa de acero con tratamiento químico (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende:
un proceso de enchapado que forma una capa de recubrimiento de Ni como una capa subyacente en una superficie de una chapa de acero y forma una capa de recubrimiento de Sn en la capa de recubrimiento de Ni, seguido por un proceso de reflujo que forma la capa de aleación de Fe-Ni-Sn (105a) aleando en la chapa de acero y en que una capa de recubrimiento de Sn con forma de isla (105b) en la capa de aleación de Fe-Ni-Sn (105a) se forma desde una capa de recubrimiento de Sn residual después de la aleación; y
un proceso de tratamiento químico que forma una capa de tratamiento químico (107) en la capa de recubrimiento de Sn con forma de isla (105b) realizando un tratamiento electrolítico en un líquido de tratamiento químico, que contiene igual a o mayor que 10 ppm y menos que 500 ppm de iones Zr, 10 a 20000 ppm de iones F, 10 a 3000 ppm de iones fosfato, y 100 a 30000 ppm en una cantidad total de iones nitrato e iones sulfato y de la que una temperatura se ajusta a igual a o mayor que 5°C y menor que 90°C, bajo condiciones de una densidad de corriente de 0,5 a 20 A/dm² y un tiempo de tratamiento electrolítico de 0,05 a 10 segundos, o realizando un tratamiento de inmersión en el líquido de tratamiento químico durante un tiempo de inmersión de 0,2 a 100 segundos.
8. El método para producir una chapa de acero con tratamiento químico (10) según la reivindicación 7, en donde el líquido de tratamiento químico contiene 100 ppm a menos de 500 ppm de iones Zr, 100 a 17000 ppm de iones F, 20 a 2000 ppm de iones fosfato, y 1000 a 20000 ppm en una cantidad total de iones nitrato e iones sulfato.

FIG. 1A

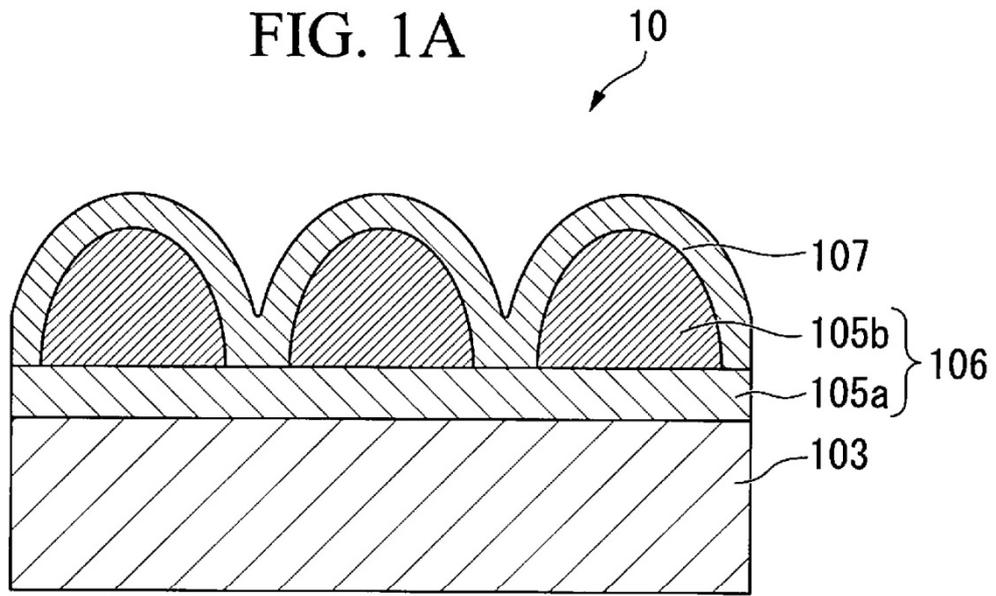


FIG. 1B

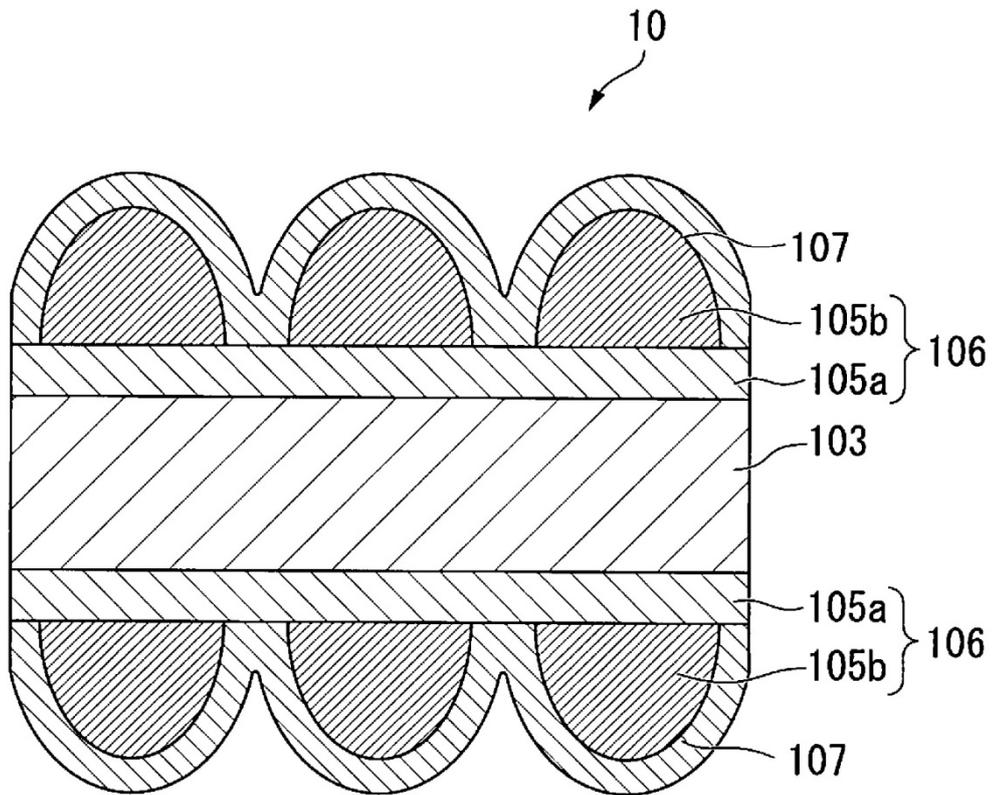


FIG. 2

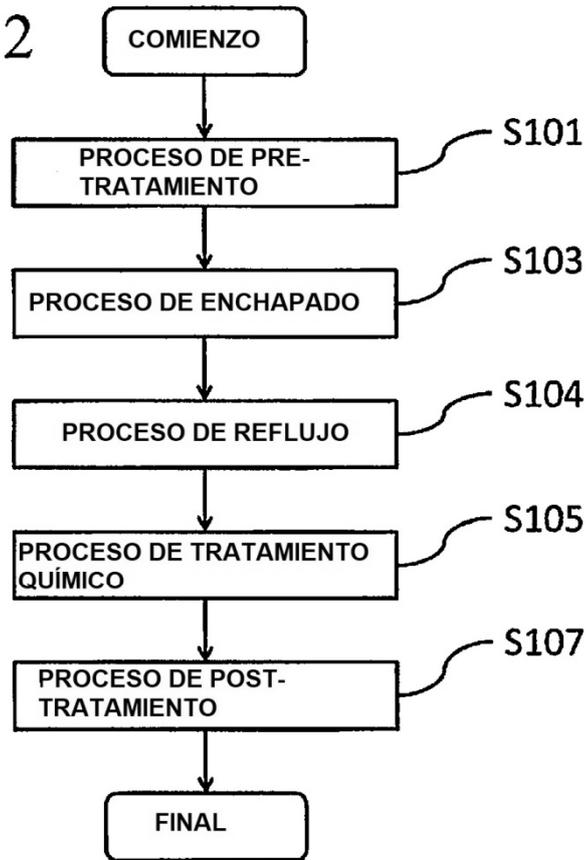


FIG. 3

