

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 782 973**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 28/00</b>	(2006.01)	<b>C25D 5/48</b>	(2006.01)
<b>C25D 5/26</b>	(2006.01)		
<b>C25D 5/12</b>	(2006.01)		
<b>C25D 3/30</b>	(2006.01)		
<b>C25D 3/12</b>	(2006.01)		
<b>C25D 3/54</b>	(2006.01)		
<b>C25D 5/36</b>	(2006.01)		
<b>C25D 5/50</b>	(2006.01)		
<b>C25D 7/00</b>	(2006.01)		
<b>C25D 9/08</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2014 PCT/JP2014/063478**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14189081**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2014 E 14800433 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3000917**

54 Título: **Chapa de acero para recipientes y método para producir una chapa de acero para recipientes**

30 Prioridad:

**21.05.2013 JP 2013107304**

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

**16.09.2020**

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 2 782 973 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 para recipientes y método para producir una chapa de acero para recipientes

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una chapa de acero para recipientes y un método para producir una chapa de acero para recipientes.

### Técnica relacionada

10 Como recipientes para bebidas y alimentos se han usado recipientes metálicos formados por latas a partir de chapas de acero tales como una chapa de acero revestida con níquel (Ni), una chapa de acero revestida con estaño (Sn) o una chapa de acero basada en aleación de estaño. En muchos casos, dichas chapas de acero para recipientes metálicos están sometidas a un tratamiento de protección frente a la corrosión que usa cromato tal como cromato hexavalente o similares, con el fin de garantizar la adhesión entre la chapa de acero y el revestimiento o entre la chapa de acero y la película y para garantizar la resistencia a la corrosión. No obstante, debido a que el cromo hexavalente usado para el tratamiento de protección frente a la corrosión que usa cromato es nocivo desde el punto de vista ambiental, en lugar del tratamiento de protección frente a la corrosión que usa cromato que se ha llevado a cabo hasta ahora en chapas de acero para recipientes, se ha desarrollado un tratamiento que usa una película química de tratamiento tal como una película de circonio (Zr)-fósforo (P) o una capa de metalizado de Ni, y una capa de metalizado de Sn y un revestimiento de óxido de estaño (por ejemplo, se hace referencia a los Documentos 1 y 2 siguientes).

Documentos de la técnica anterior

20 Documentos de Patente

Documento de Patente 1 Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación N°. 2007-284789

Documento de Patente 2 Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación N°. 2009-249691A

### Divulgación de la invención

#### Problemas a solucionar por medio de la invención

25 Cuando se usa un recipiente metálico formado mediante el uso de la chapa de acero anteriormente descrita para recipientes de alimentos tales como carne o verduras que incluyen un amino ácido que contiene azufre (S), los alimentos se calientan en el momento del tratamiento de esterilización. En ese momento, el azufre se une con estaño, hierro (Fe) y similares y la chapa de acero se vuelve negra. Este fenómeno se denomina tinción por sulfuro y debido a la misma, surge un problema de diseño sobre la superficie interna del recipiente metálico que experimenta deterioro.

30 Con el fin de abordar esta tinción por sulfuro, en la técnica anterior, mediante el uso de cromato para la formación de una película densa incluso con una cantidad pequeña de película, se ha logrado resistencia a la tinción por sulfuro del recipiente metálico. No obstante, en el caso en el que se usa una película de tratamiento químico tal como una película de circonio-fósforo en lugar del uso de cromato, cuando la cantidad de película es pequeña, se genera un gran número de defectos de película. Por tanto, con el fin de exhibir una excelente resistencia a la corrosión, no es posible reducir la cantidad de película y la reducción de costes resulta difícil.

35 Por tanto, se demanda una técnica capaz de lograr tanto resistencia a la tinción por sulfuro como reducción de costes, usando una película de tratamiento químico.

40 La presente invención se ha llevado a cabo tomando en consideración los problemas anteriormente descritos y un objetivo de la misma es proporcionar una chapa de acero para recipientes que sea capaz de lograr resistencia frente a la tinción por sulfuro y reducción de costes usando una película de tratamiento químico y un método para producir una chapa de acero para recipientes.

#### Medios para solucionar el problema

45 Con el fin de solucionar los problemas anteriormente descritos, como resultado de una investigación profunda llevada a cabo por los inventores, se ha encontrado que todos los problemas anteriormente descritos se pueden solucionar mediante la formación de una capa de óxido que incluye óxido de estaño (SnOx) entre la película de tratamiento químico y una capa revestida con Sn. Lo esencial se muestra a continuación.

(1) De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una chapa de acero para recipientes, que incluye: una chapa de acero; una capa subyacente de Ni formada llevando a cabo un revestimiento de Ni o un revestimiento de aleación de Fe-Ni que contiene Ni en una cantidad de 5 mg/m<sup>2</sup> a 150 mg/m<sup>2</sup> en términos de cantidad de Ni metálico sobre al menos una superficie de la chapa de acero; una capa revestida con Sn formada

llevando a cabo un revestimiento de Sn que contiene Sn en una cantidad de 300 mg/m<sup>2</sup> hasta 3.000 mg/m<sup>2</sup> en términos de cantidad de Sn metálico sobre la capa de Ni subyacente y que incluye Sn con forma de isla formado por medio de aleación del revestimiento de Sn y al menos una parte de la capa de Ni subyacente por medio de un tratamiento de reflujo; una capa de óxido formada sobre la capa revestida con Sn y que contiene óxido de estaño; y una capa de tratamiento químico formada sobre la capa de óxido y que contiene compuestos de Zr que contienen Zr en una cantidad de 1 mg/m<sup>2</sup> a 500 mg/m<sup>2</sup>, en términos de cantidad de Zr metálico y compuestos de ácido fosfórico en una cantidad de 0,1 mg/m<sup>2</sup> a 100 mg/m<sup>2</sup> en términos de cantidad de P, en la que la capa de óxido contiene óxido de estaño en una cantidad tal que la cantidad de energía requerida para la producción de la capa de óxido es de 5,5 mC/cm<sup>2</sup> a 10 mC/cm<sup>2</sup>.

(2) En la chapa de acero para recipientes de acuerdo con (1), después de aplicar una laca a la superficie de la chapa de acero para recipientes y calentar la chapa de acero para formar una laca, dicha chapa de acero para recipientes en la que se forma la laca se puede colocar y fijar sobre una abertura de una botella termo-resistente en la que se almacena un 0,6 % en masa de disolución de L-cisteína, sometida a ebullición durante 1 hora, la botella termo-resistente se puede cerrar con una tapa, se lleva a cabo un tratamiento térmico a 110 °C durante 30 minutos en un estado en el que la tapa se encuentra boca abajo, y posteriormente cuando se observa la aparición de una parte de contacto de la chapa de acero para recipientes en los que se forma la laca con la botella termo-resistente, es posible que no tenga lugar tinción en un 50 % o más de un área de la parte de contacto.

(3) De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método de producción de la chapa de acero para recipientes de acuerdo con (1) o (2), que comprende:

formar una capa de Ni subyacente que contiene Ni en una cantidad de 5 mg/m<sup>2</sup> a 150 mg/m<sup>2</sup> en términos de cantidad de Ni metálico llevando a cabo un revestimiento de Ni o un revestimiento de aleación de Fe-Ni sobre al menos una superficie de la chapa de acero;

llevar a cabo un revestimiento de Sn que contiene Sn en una cantidad de 300 mg/m<sup>2</sup> a 3.000 mg/m<sup>2</sup> en términos de cantidad de Sn metálico sobre la capa de Ni subyacente;

formar una capa de óxido que contiene óxido de estaño por medio de oxidación de una superficie de la capa revestida con Sn, al tiempo que se forma la capa revestida con Sn que incluye Sn con forma de isla formado por medio de aleación de un revestimiento de Sn y al menos una parte de la capa de Ni subyacente llevando a cabo un tratamiento de reflujo a una temperatura de 200 °C o más y 300 °C o menos durante 0,2 segundos a 20 segundos, en el que se forma la capa de óxido que contiene óxido de estaño en una cantidad tal que la cantidad de electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido sea de 5,5 mC/cm<sup>2</sup> a 10 mC/cm<sup>2</sup>, llevando a cabo el tratamiento de reflujo a una temperatura apropiada durante un tiempo apropiado; y

formar una capa de tratamiento químico sobre la capa de óxido llevando a cabo un tratamiento de electrolisis a una densidad de corriente de 1,0 A/dm<sup>2</sup> o más y 100 A/dm<sup>2</sup> o menos, durante un tiempo de tratamiento de electrolisis de 0,2 segundos o más a 150 segundos o menos en una disolución de tratamiento químico que incluye 10 ppm o más y 10.000 ppm o menos de iones de Zr, 10 ppm o más y 10.000 ppm o menos de iones de fluoruro, 10 ppm o más y 3.000 ppm o menos de iones de fosfato y 100 ppm o más y 30.000 ppm o menos de iones de nitrato y/o iones de sulfato y que tiene una temperatura de 5 °C o más y menos de 90 °C.

### Efecto de la invención

De acuerdo con los aspectos anteriores, es posible conseguir resistencia a la tinción por sulfuro y reducción de costes usando una capa de tratamiento químico mediante la formación de una capa de óxido entre la capa de tratamiento químico y la capa revestida con Sn.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1A es una vista explicativa que muestra esquemáticamente una chapa de acero para recipientes de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 1B es una vista explicativa que muestra esquemáticamente la chapa de acero para recipientes de acuerdo con la presente realización.

La Figura 2A es una vista explicativa que muestra un método para medir el contenido de óxido de estaño en una capa de óxido.

La Figura 2B es una vista explicativa que muestra el método para medir el contenido de óxido de estaño en la capa de óxido.

La Figura 3A es un diagrama de flujo que explica un ejemplo de un flujo de un método para evaluar la resistencia a la tinción por sulfuro.

La Figura 3B es una vista explicativa que muestra el método para evaluar la resistencia a la tinción por sulfuro.

La Figura 4 es un diagrama de flujo que explica un ejemplo de flujo de un método para producir la chapa de acero para recipientes de acuerdo con la presente realización.

La Figura 5A es un diagrama que representa la relación entre la cantidad de óxido de estaño y el índice de amarilleo (YI).

- 5 La Figura 5B es un diagrama que muestra la relación entre los resultados de evaluación de la resistencia a la tinción por sulfuro y el índice de amarilleo (YI).

### Realización de la invención

A continuación, se describe una realización preferida de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos. Además, en la memoria descriptiva y los dibujos, se otorgan los mismos números de referencia a componentes que tienen sustancialmente la misma función y configuración, y se omiten las descripciones redundantes que confieren los mismos números de referencia.

#### En relación con la Configuración de la Chapa de Acero para Recipientes

En primer lugar, se describe una configuración de una chapa de acero para recipientes de acuerdo con la realización de la presente invención, con detalle y haciendo referencia a las Figuras 1A y 1B. Las Figuras 1A y 1B son vistas explicativas que muestran esquemáticamente una configuración de una chapa de acero para recipientes de acuerdo con la presente realización cuando se observa desde el lado de la chapa de acero.

Como se muestra en las Figuras 1A y 1B, la chapa de acero para recipientes 10 de acuerdo con la presente realización incluye una chapa de acero 101, una capa 103 de Ni subyacente, una capa 105 revestida con Sn, una capa de óxido 107 y una capa 109 de tratamiento químico. La capa 103 de Ni subyacente, la capa 105 revestida con Sn, la capa de óxido 107 y la capa 109 de tratamiento químico se pueden formar únicamente sobre una superficie de la chapa de acero 101, como se muestra en la Figura 1A, o se pueden formar sobre dos superficies opuestas de la chapa de acero 101, como se muestra en la Figura 1B.

#### Con relación a la Chapa de Acero 101

La chapa de acero 101 se usa como metal de base de la chapa de acero para recipientes 10 en la presente realización. La chapa de acero 101 usada en la presente realización no está particularmente limitada y se pueden usar chapas de acero conocidas que se usan típicamente como material para recipientes. Los métodos de producción de estas chapas de acero conocidas y materiales no están particularmente limitados y las chapas de acero se pueden producir a través de procesos conocidos de laminado en caliente, decapado, laminado en frío, recocido, laminado por atemperado y similares, a partir de un proceso típico de producción de piezas de acero.

#### 30 Con relación a la Capa 103 de Ni Subyacente

La capa 103 de Ni subyacente se forma sobre la superficie de la chapa de acero 101, como se muestra en las Figuras 1A y 1B. La capa 103 de Ni subyacente es una capa revestida basada en Ni compuesta por Ni o una aleación de Fe-Ni y que contiene al menos Ni en una cantidad de 5 mg/m<sup>2</sup> a 150 mg/m<sup>2</sup>, en términos de cantidad de Ni metálico. La capa 103 de Ni subyacente se forma llevando a cabo un revestimiento de Ni o revestimiento de aleación de Fe-Ni sobre la chapa de acero 101.

La capa revestida basada en Ni compuesta por Ni o aleación de Fe-Ni se forma para garantizar la adhesión de laca, la adhesión de película, resistencia a la corrosión y soldabilidad. Debido a que Ni es un metal altamente resistente a la corrosión, es posible mejorar la resistencia a la corrosión de una capa de aleación que incluye Fe y Sn formada por medio de revestimiento de Ni en el momento del tratamiento de reflujo, que se describe a continuación. El efecto de mejora de la adhesión de laca, adhesión de película, resistencia a la corrosión y soldabilidad de la capa de aleación por parte de Ni comienza a exhibirse cuando la cantidad de Ni metálico en la capa 103 de Ni subyacente es de 5 mg/m<sup>2</sup> o más. A medida que aumenta el contenido de Ni, el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión de la capa de aleación también aumenta. Por tanto, la cantidad de Ni metálico en la capa de Ni subyacente se ajusta en 5 mg/m<sup>2</sup> o más.

45 Además, la cantidad de Ni metálico en la capa 103 de Ni subyacente se ajusta en 150 mg/m<sup>2</sup> o menos. Esto es porque cuando la cantidad de Ni metálico en la capa 103 de Ni subyacente es mayor de 150 mg/m<sup>2</sup>, no solo se satura el efecto de mejora de adhesión de laca, adhesión de película, resistencia a la corrosión y soldabilidad, sino que también resulta económicamente desventajoso llevar a cabo el revestimiento de Ni en una cantidad de más de 150 mg/m<sup>2</sup>, debido al hecho de que Ni es un metal costoso.

50 La cantidad de Ni metálico en la capa 103 de Ni subyacente es más preferentemente de 5 mg/m<sup>2</sup> a 100 mg/m<sup>2</sup>.

Además, cuando se lleva a cabo el revestimiento de difusión de Ni, se ejecuta el revestimiento de Ni y posteriormente se realiza el tratamiento de difusión en un horno de recocido para formar la capa de difusión de Ni. Después, antes o durante el tratamiento de difusión de Ni, se puede llevar a cabo un tratamiento con nitruros. Incluso cuando se lleva a cabo el tratamiento con nitruros, es posible exhibir tanto el efecto de Ni como el efecto de

la capa de tratamiento con nitruros en la capa 103 de Ni subyacente en la presente realización.

Como método de revestimiento de Ni o aleación de Fe-Ni, por ejemplo, se pueden usar métodos conocidos llevados a cabo en los métodos generales de electro-revestimiento.

Con relación a la Capa 105 Revestida con Sn

5 Como se muestra en las Figuras 1A y 1B, se forma la capa 105 revestida con Sn sobre la capa 103 de Ni subyacente por medio de revestimiento con Sn. La capa 105 revestida con Sn es una capa revestida que contiene al menos Sn en una cantidad de 300 mg/m<sup>2</sup> a 30.000 mg/m<sup>2</sup> en términos de cantidad de Sn metálico.

10 “Revestimiento con Sn” usado en la memoria descriptiva hace referencia no solo al revestimiento por medio de estaño metálico, sino también al revestimiento por medio de estaño metálico con impurezas inevitables o estaño metálico al cual se añaden elementos de traza. El método de revestimiento con Sn no está particularmente limitado y por ejemplo, preferentemente se usa un método conocido de electro-revestimiento. Se puede usar un método de revestimiento de inmersión de una chapa de acero en Sn fundido.

15 La capa 105 revestida con Sn por medio del revestimiento con Sn se forma para garantizar la resistencia a la corrosión y la soldabilidad. Debido a que la resistencia a la corrosión del propio Sn es elevada, se pueden exhibir excelente resistencia a la corrosión y soldabilidad en estaño metálico o una aleación formada por medio del tratamiento de reflujo, que se describe a continuación.

20 La excelente resistencia a la corrosión de Sn se vuelve destacable cuando la cantidad de Sn metálico es de 300 mg/m<sup>2</sup> o más, y a medida que aumenta el contenido de Sn, también aumenta el grado de resistencia a la corrosión. Por consiguiente, la cantidad total de Sn metálico en la capa 105 revestida con Sn se ajusta en 300 mg/m<sup>2</sup> o más. Además, debido a que el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión se satura cuando la cantidad de Sn metálico es mayor de 3.000 mg/m<sup>2</sup>, se ajusta la cantidad de Sn en 3.000 mg/m<sup>2</sup> o menos, desde el punto de vista de rentabilidad.

25 Además, debido a que Sn que tiene baja resistencia eléctrica, es blando y se dispersa por medio de presurización entre electrodos en el momento de la soldadura, se puede garantizar de forma fiable una región de electrificación estable. De este modo, se exhibe una soldabilidad particularmente excelente. Esta soldabilidad excelente se exhibe cuando la cantidad de Sn metálico es de 100 mg/m<sup>2</sup> o más. Además, en el intervalo anteriormente descrito de la cantidad de Sn metálico que exhibe una excelente resistencia a la corrosión, el efecto de mejora de la soldabilidad no se satura. A partir de los motivos anteriores, con el fin de garantizar una excelente resistencia a la corrosión y soldabilidad, se ajusta la cantidad de Sn metálico en 300 mg/m<sup>2</sup> o más y 3.000 mg/m<sup>2</sup> a o menos.

30 La cantidad de Sn metálico en la capa 105 revestida con Sn es más preferentemente de 300 mg/m<sup>2</sup> a 2.000 mg/m<sup>2</sup>.

35 Una vez que se ha llevado a cabo el revestimiento de Sn anteriormente descrito, se lleva a cabo un tratamiento con estaño fundido (tratamiento de reflujo). El tratamiento de reflujo se lleva a cabo para mejorar la resistencia a la corrosión de una capa de aleación que es una capa de aleación de Sn-Fe o Sn-Fe-Ni formada por medio de fusión de Sn y que forma una aleación con la chapa 101 de acero subyacente o la capa 103 de Ni subyacente, y para formar una aleación de Sn compuesta por Sn con forma de isla (estaño con forma de isla). Esta aleación de Sn con forma de isla se puede formar por medio del control apropiado del tratamiento de reflujo. Además, la superficie de la capa 105 revestida con Sn (la superficie opuesta a la interfaz con la capa 103 de Ni subyacente) se oxida por medio del tratamiento de reflujo controlado y apropiado, y la capa de óxido 107, que se describe a continuación, se forma sobre la capa 105 revestida con Sn.

40 Con relación a la Capa de Óxido 107

45 Como se muestra en las Figuras 1A y 1B, la capa de óxido 107 que contiene óxido de estaño se forma sobre la capa 105 revestida con Sn. La capa de óxido 107 contiene óxido de estaño en una cantidad tal que la cantidad de electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido 107 es de 0,3 mC (milicolumbio)/cm<sup>2</sup> a 10 mC/cm<sup>2</sup>. Mediante la formación de dicha capa de óxido 107 sobre la capa 105 revestida con Sn, es posible mejorar la resistencia a la tinción por sulfuro de la chapa de acero para recipientes 10. En la invención reivindicada, la capa de óxido contiene óxido de estaño en una cantidad tal que la cantidad de electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido es de 5,5 mC/cm<sup>2</sup> a 10 mC/cm<sup>2</sup>.

50 La tinción por sulfuro tiene lugar por medio de SnS negro formado mediante la reacción de Sn metálico con azufre S. Por consiguiente, en el caso de la chapa de acero para recipientes que tiene la capa revestida con Sn, el S incorporado en el objeto que se pretende conservar en el recipiente, tal como un alimento, reacciona con el Sn metálico de la capa revestida con Sn y provoca tinción por sulfuro. Por tanto, por medio de la formación de la capa de óxido 107 que incluye óxido de estaño sobre la capa 105 revestida con Sn, se puede inhibir la difusión de los átomos de azufre S hasta la interfaz con la capa 105 revestida con Sn y, con ello, se mejora la resistencia a la tinción por sulfuro. Como resultado de ello, incluso cuando se reduce la cantidad de la capa de tratamiento químico revestida sobre la capa de óxido 107, se puede lograr una excelente resistencia a la tinción por sulfuro.

La resistencia a la tinción por sulfuro anteriormente descrita se exhibe de manera destacable cuando el contenido de óxido (la cantidad de óxido de estaño) incluida en la capa de óxido 107 es igual o mayor que la cantidad correspondiente a una cantidad de 0,3 mC/cm<sup>2</sup> de electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido 107. Por consiguiente, la cantidad de óxido de estaño presente en la capa de óxido 107 se ajusta para que sea igual o mayor que la cantidad correspondiente a una cantidad de 0,3 mC/cm<sup>2</sup> de electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido 107. Por otra parte, la capa de óxido que incluye óxido de estaño es una película frágil y cuando la cantidad de película revestida aumenta de forma excesiva, la capa 109 de tratamiento químico a formar sobre la capa de óxido 107 se despega con facilidad. Por consiguiente, desde el punto de vista de adhesión entre la capa de óxido 107 y la capa 109 de tratamiento químico, la cantidad de óxido de estaño incluida en la capa de óxido 107 se ajusta para que sea igual o menor que la cantidad correspondiente a una cantidad de 10 mC/cm<sup>2</sup> de electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido 107. En la invención reivindicada, la cantidad de Sn metálico en la capa de óxido 107 es una cantidad que corresponde a una cantidad de 5,5 mC/cm<sup>2</sup> a 10 mC/cm<sup>2</sup>.

A continuación, se describe de nuevo un método para medir la cantidad de electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido 107.

En la técnica relacionada, se logró resistencia a la tinción por sulfuro de una chapa de acero para recipientes que se habían revestido con Sn mediante el uso de una película que contenía Cr. Por tanto, existe mucha incertidumbre en cuanto a las técnicas para lograr resistencia a la tinción por sulfuro sin el uso de Cr. No obstante, en la presente realización, mediante la formación de la capa de óxido 107 que incluye óxido de estaño en la cantidad anteriormente descrita en términos de Sn metálico sobre la capa 105 revestida con Sn, es posible mejorar de forma sencilla la resistencia a la tinción por sulfuro sin el uso de Cr.

La capa de óxido 107 se puede formar llevando a cabo un tratamiento de reflujo para la formación de Sn con forma de isla en la capa 105 revestida con Sn a una temperatura apropiada durante un tiempo apropiado como se ha descrito con anterioridad. La expresión "con forma de isla" se refiere a un estado en el que la superficie de la capa subyacente no está completamente cubierta por una capa superior y la capa subyacente queda parcialmente expuesta. Es decir, la "capa revestida con Sn con forma de isla" se refiere a un estado en el que la superficie de la capa de Ni subyacente que incluye el revestimiento de aleación no está completamente cubierta por la capa revestida con Sn y queda parcialmente expuesta. Se lleva a cabo el tratamiento de reflujo en el que la capa 105 revestida con Sn y la capa de óxido 107 se pueden formar de manera apropiada de forma tal que, tras el revestimiento con Sn, se eleva la temperatura a 200 °C o más y 300 °C o menos, por medio de calentamiento tal como calentamiento por resistencia eléctrica, calentamiento por inducción, o similares, durante 0,2 segundos o más y 20 segundos o menos, y se lleva a cabo un rápido enfriamiento hasta aproximadamente temperatura ambiente (por ejemplo, aproximadamente 50 °C) por medio de agua fría, inmediatamente después de obtener un brillo metálico.

Con relación a la Capa 109 de Tratamiento Químico

Como se muestra en las Figuras 1A y 1B, la capa 109 de tratamiento químico se forma sobre la capa de óxido 107. La capa 109 de tratamiento químico es una capa de película de composite que incluye principalmente un compuesto de circonio que contiene al menos Zr en una cantidad de 1 mg/m<sup>2</sup> a 500 mg/m<sup>2</sup> en términos de cantidad de Zr metálico, y ácido fosfórico en una cantidad de 0,1 mg/m<sup>2</sup> a 100 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de P (en otras palabras, que contiene al menos un componente de Zr y un componente de ácido fosfórico).

Cuando cada uno de componente de Zr y componente de ácido fosfórico descritos anteriormente forma individualmente una película de Zr o una película de ácido fosfórico, se reconoce cierto grado de efecto relacionado con la resistencia a la corrosión y la adhesión, pero es posible que se exhiba un rendimiento práctico suficiente. No obstante, cuando se forma la capa 109 de tratamiento químico como película de composite obtenida por medio de la formación de un componente de Zr con un componente de ácido fosfórico como capa 109 de tratamiento químico de la presente realización, se puede exhibir un excelente rendimiento práctico.

El componente de Zr incluido en la capa 109 de tratamiento químico de la presente realización tiene una función de mejora de la resistencia a la corrosión, adhesión y adhesión de procesado. El componente de Zr de la presente realización está compuesto, por ejemplo, por compuestos plurales de Zr tales como hidróxido de circonio y fluoruro de circonio, además de óxido de circonio o fosfato de circonio. Debido a que dicho componente de Zr tiene excelente resistencia a la corrosión y adhesión, a medida que aumenta la cantidad del componente de Zr presente en la capa 109 de tratamiento químico, se mejora la resistencia a la corrosión y la adhesión de la chapa de acero para recipientes 10.

Específicamente, cuando el contenido del componente de Zr como capa 109 de tratamiento químico revestida sobre la capa de óxido 107 es de 1 mg/m<sup>2</sup> o más en términos de cantidad de Zr metálico, la resistencia a la corrosión y la adhesión de la capa, en un nivel que no provoca problemas prácticos, quedan garantizadas. Por otra parte, a medida que aumenta el contenido del componente de Zr, aumenta el efecto de mejora de resistencia a la corrosión y la adhesión del revestimiento. No obstante, cuando el contenido de componente de Zr es mayor de 500 mg/m<sup>2</sup> en términos de cantidad de Zr metálico, el espesor de la capa 109 de tratamiento químico aumenta de forma excesiva y la adhesión de la propia película de tratamiento químico se ve deteriorada (principalmente, provocado por la fractura

cohesiva). De igual modo, la resistencia eléctrica aumenta y la soldabilidad se ve deteriorada. Además, cuando el contenido de componente de Zr es mayor de 500 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de Zr metálico, se exhibe un revestimiento no uniforme de la película de tratamiento químico con un aspecto no uniforme. Por consiguiente, el contenido de componente de Zr (es decir, el contenido de Zr) en la chapa de acero para recipientes 10 de la presente realización se ajusta en 1 mg/m<sup>2</sup> a 500 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de Zr metálico. Preferentemente, el contenido de componente de Zr es de 2 mg/m<sup>2</sup> a 50 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de Zr metálico.

Además, la capa 109 de tratamiento químico anteriormente descrita además incluye un componente de ácido fosfórico formado por uno o dos o más de los compuestos de ácido fosfórico además del componente de Zr anteriormente descrito.

El componente de ácido fosfórico de la presente realización tiene la función de mejorar la resistencia a la corrosión, adhesión y adhesión de procesado. El componente de ácido fosfórico en la presente realización está compuesto por un componente de composite de un compuesto de ácido fosfórico o dos o más compuestos de ácido fosfórico, tal como fosfato de hierro, fosfato de níquel, fosfato de estaño y fosfato de circonio, formado por medio de reacción con las capas subyacentes (la chapa de acero 101, la capa 103 de Ni subyacente, la capa 105 revestida con Sn y la capa de óxido 107) o el componente de Zr. Dado que dicho componente de ácido fosfórico tiene excelente resistencia a la corrosión y adhesión, a medida que aumenta la cantidad del componente de ácido fosfórico a formar, se mejoran la resistencia a la corrosión y la adhesión de la chapa de acero para recipientes 10.

Específicamente, cuando el contenido de componente de ácido fosfórico en la capa 109 de tratamiento químico es de 0,1 mg/m<sup>2</sup> o más en términos de cantidad de P, la resistencia a la corrosión y la adhesión de laca, en un nivel que no provoca problemas prácticos, quedan garantizadas. Por otra parte, a medida que aumenta el contenido de componente de ácido fosfórico, también aumenta el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión y la adhesión de laca. No obstante, cuando el contenido del componente de ácido fosfórico es mayor de 100 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de P, el espesor de la capa 109 de tratamiento químico aumenta de forma excesiva y la adhesión de la propia capa de tratamiento químico (principalmente provocada por fallo cohesivo) se ve deteriorada. También, aumenta la resistencia eléctrica y la soldabilidad se ve deteriorada. Además, cuando el contenido de componente de ácido fosfórico es de 100 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de P, se exhibe un revestimiento no uniforme de la capa de tratamiento químico con un aspecto no uniforme. Por consiguiente, el contenido de componente de ácido fosfórico en la chapa de acero para recipientes 10 de la presente realización se ajusta en 0,1 mg/m<sup>2</sup> a 100 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de P. El contenido de componente de ácido fosfórico es más preferentemente de 0,5 mg/m<sup>2</sup> a 30 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de P.

En la chapa de acero para recipientes 10 de la presente realización, con el fin de formar la capa de óxido 107 sobre la capa inferior de la capa 109 de tratamiento químico anteriormente descrita, por ejemplo, incluso cuando la cantidad de Zr metálico es una cantidad baja de película de 2 mg/m<sup>2</sup> o similares, se puede obtener una excelente resistencia a la tinción por sulfuro. Como resultado de ello, debido a que la cantidad de adhesión de la capa 109 de tratamiento químico se puede reducir de forma adicional, se puede conseguir una reducción de costes.

La capa 109 de tratamiento químico que incluye el componente de Zr anteriormente descrito y el componente de ácido fosfórico se forma por medio de un tratamiento de electrólisis (por ejemplo, tratamiento de electrólisis catódica). Con el fin de formar la capa de tratamiento químico por medio de un tratamiento de electrólisis, es necesario determinar los componentes en la disolución de tratamiento químico de acuerdo con el tipo de la capa de tratamiento químico objeto de formación. Específicamente, se usa una disolución de tratamiento químico que incluye 10 ppm o más y 10.000 ppm o menos de iones de Zr, 10 ppm o más y 10.000 ppm o menos de iones de fluoruro (F<sup>-</sup>), 10 ppm o más y 3.000 ppm o menos de iones de fosfato, y 100 ppm o más y 3.000 ppm o menos de iones de nitrato y/o iones de sulfato. Además, según se requiera, se puede añadir una resina fenólica o similar a la disolución de tratamiento químico de la misma.

Se ajusta la temperatura de la disolución de tratamiento químico en 5 °C o más y menos de 90 °C. Cuando la temperatura de tratamiento químico es menor de 5 °C, la eficiencia de formación de la película es pobre y no resulta rentable. De este modo, este caso no resulta preferido. Además, cuando la temperatura de la disolución de tratamiento económico es de 90 °C o más, la estructura de la película objeto de formación no es uniforme y, de este modo, se generan defectos, fisuras, microfisuras y similares. Como resultado de ello, la formación de una película densa resulta difícil y los defectos, fisuras y microfisuras y similares sirven fácilmente como origen para la corrosión y similares. De este modo, este caso no resulta preferido.

Dicho tratamiento de electrólisis se lleva a cabo a una densidad de corriente de 1,0 A/dm<sup>2</sup> o más y 100 A/dm<sup>2</sup> o menos durante un tiempo de electrólisis de 0,2 segundos o más y 150 segundos o menos. Cuando la densidad de corriente es de 1,0 A/dm<sup>2</sup>, se reduce la cantidad de adhesión de la capa de tratamiento químico y se requiere un tiempo de electrólisis prolongado de forma que la productividad no se vea deteriorada. De este modo, este caso no resulta preferido. Además, cuando la densidad de corriente es mayor de 100 A/dm<sup>2</sup>, la cantidad de adhesión de la capa de tratamiento químico es mayor que la cantidad requerida y se produce saturación. En algunos casos, la película insuficientemente adherida se puede lavar (despegar) en un proceso de lavado por medio de enjuague o similar tras el tratamiento químico de electrólisis. De este modo, este caso no resulta rentable. Además, cuando el tiempo de tratamiento de electrólisis es menor de 0,2 segundos, se reduce la cantidad de adhesión de la película y la

resistencia a la corrosión, la adhesión de laca y similares se ven deteriorados. De este modo, este caso no resulta preferido. Cuando el tiempo de electrólisis es mayor de 150 segundos, la cantidad de adhesión de la película es mayor que la cantidad requerida y la cantidad de adhesión se satura. En algunos casos, la película insuficientemente adherida se puede lavar (despegar) en un proceso de lavado por medio de enjuague o similar tras el tratamiento químico de electrólisis. De este modo, este caso no resulta rentable.

Además, de forma preferida, el pH está dentro del intervalo de 3,1 a 3,7, y más preferentemente alrededor de 3,5. Además, se pueden añadir ácido nítrico, amoníaco o similares para ajustar el pH según se requiera.

Cuando se lleva a cabo el tratamiento de electrólisis a la densidad de corriente de electrólisis anteriormente descrita durante el tiempo de energización anteriormente descrito, es posible formar una película con una cantidad de adhesión apropiada sobre la superficie de la chapa de acero.

Cuando se forma la capa de tratamiento químico de la presente realización, se puede añadir de forma adicional ácido tánico a una disolución ácida para el tratamiento de electrólisis. Mediante la adición de ácido tánico a la disolución ácida, el ácido tánico reacciona con hierro (Fe) sobre la superficie de la chapa de acero durante el tratamiento anteriormente descrito y se forma una película de tanato de hierro sobre la superficie de la chapa de acero. Debido a que esta película de tanato de hierro mejora la resistencia a la corrosión y la adhesión, según se requiera, se puede llevar a cabo la formación de la capa de tratamiento químico en una disolución ácida a la cual se añade ácido tánico.

Además, como disolvente de la disolución ácida usada para la formación de la capa de tratamiento químico, por ejemplo, se puede usar agua destilada y similares. No obstante, el disolvente de la disolución ácida en la presente realización no se limita a ello y se puede seleccionar de forma apropiada dependiendo de los materiales disueltos, métodos de formación, condiciones de formación de las capas de tratamiento químico y similares. No obstante, es preferible usar agua destilada en términos de productividad industrial estable, costes y medio ambiente.

En la disolución de tratamiento químico usada para la formación de la capa de tratamiento químico de la presente invención, por ejemplo, se puede usar un complejo tal como  $H_2ZrF_6$  como fuente de suministro de Zr. Zr en el complejo de Zr anteriormente descrito se convierte en  $Zr^{4+}$  debido a la reacción de hidrólisis resultante de un aumento de pH en la interfaz de electrodo catódico y está presente en la disolución de tratamiento químico. Dichos iones de Zr reaccionan rápidamente con la disolución de tratamiento químico y forman un compuesto tal como  $ZrO_2$  o  $Zr_3(PO_4)_4$ . El compuesto se somete a una reacción de condensación de deshidratación con un grupo hidroxilo (-OH) presente sobre la superficie del metal o similar y, de este modo, se puede formar una película de Zr. Además, cuando se añade una resina fenólica a la disolución de tratamiento químico, se puede someter la resina fenólica a modificación de amino alcohol para que sea soluble en agua.

La chapa de acero anteriormente descrita para recipientes 10 de la presente realización exhibe excelente resistencia a la tinción por sulfuro incluso cuando se reduce la cantidad de adhesión de la capa de tratamiento químico sobre la capa de óxido 107. Por ejemplo, se aplica una laca a la superficie de la chapa de acero para recipientes 10 y se calienta para formar una laca. A continuación, la chapa de acero para recipientes 10 en la que se forma la laca se coloca y fija sobre la abertura de una botella termo-resistente en la que se almacena y hervido una disolución de L-cisteína de un 0,6 % en masa durante 1 hora, se tapa y se lleva a cabo un tratamiento térmico a 110 °C durante 30 minutos. En este caso, cuando se aprecia la aparición de una parte de contacto en la que la chapa de acero entra en contacto con la botella termo-resistente, en la chapa de acero para recipientes 10 en la que se forma la laca tras el tratamiento térmico, la chapa de acero para recipientes 10 de la presente realización exhibe excelente resistencia a la tinción por sulfuro en la que un 50 % o más del área de la parte de contacto no adquiere color negro.

Con relación al Método de Medición del Contenido de Cada Componente

Se puede medir la cantidad de Ni metálico en la capa 103 de Ni subyacente o la cantidad de Sn metálico en la capa 105 revestida con Sn, por ejemplo, por medio de análisis de rayos-X fluorescente. En este caso, se especifica una curva de calibración relacionada con la cantidad de Ni metálico por adelantado, usando una muestra para la cantidad de Ni revestido en la que ya se conoce la cantidad de Ni metálico, y se especifica relativamente la cantidad de Ni metálico usando la misma curva de calibración. De forma similar a la cantidad de Sn metálico, se especifica la curva de calibración relacionada con la cantidad de Sn metálico por adelantado, usando una muestra para la cantidad de Sn revestido en la que ya se conoce la cantidad de Sn metálico, y se especifica relativamente la cantidad de Sn metálico usando la misma curva de calibración.

Se puede determinar la cantidad de electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido 107 a partir de la curva de potencial-tiempo obtenida por medio de electrólisis catódica de la chapa de acero para recipientes 10 de la presente realización a una corriente constante de 0,05 mA/cm<sup>2</sup> en 0,001 mol/l de una disolución de ácido bromhídrico a partir de la cual se retira el oxígeno disuelto por medio de borboteo de gas de nitrógeno. A continuación, se describe de forma simple un método de medición de la cantidad de electricidad necesaria para la reducción con referencia a las Figuras 2A y 2B.

Las Figuras 2A y 2B son vistas explicativas que muestran un método para medir el contenido de óxido de estaño (la cantidad de óxido de estaño) en una capa de óxido. Como se muestra en la Figura 2A, en la medición de la cantidad

de óxido de estaño, en primer lugar, se prepara un baño para el tratamiento de electrólisis en el que se almacena una disolución acuosa de ácido bromhídrico (disolución acuosa de HBr) con la densidad anteriormente descrita en la que se ha retirado el oxígeno disuelto. En el baño para el tratamiento de electrólisis, se disponen un ánodo y un cátodo provistos de una muestra de medición (es decir, la chapa de acero para recipientes 10). El material para el ánodo y el cátodo no está particularmente limitado y, por ejemplo, para el ánodo y el cátodo, se pueden usar electrodos de platino. Además, se puede usar la pieza de ensayo como tal para el cátodo.

A continuación, se lleva a cabo un tratamiento de electrólisis catódica a corriente constante de 0,05 mA/cm<sup>2</sup> y se mide la curva de potencial-tiempo. Se especifican por adelantado la longitud de escala completa L<sub>FS</sub> (unidad: mm) del diagrama de medición obtenido de la curva de potencial-tiempo (en lo sucesivo, también denominado simplemente como "diagrama") y la velocidad de alimentación T<sub>FS</sub> (unidad: segundo) del diagrama de escala completa.

La Figura 2B muestra esquemáticamente un diagrama de medición que se puede obtener. En el diagrama obtenido, como se muestra en la Figura 2B, se especifica cada uno de la tangente sobre el lado del eje de potencial y la tangente en el mismo lado del eje de tiempo, así como la posición de intersección de las tangentes. Se ajusta la longitud de una línea perpendicular dibujada a partir de esta intersección hasta el eje de potencial para una longitud de diagrama L (unidad: mm), como se muestra en la Figura 2B.

Cuando se hace referencia a la cantidad de electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido 107 (unidad: mC/cm<sup>2</sup>) como la cantidad de óxido de estaño Q, es posible calcular la cantidad de óxido de estaño Q por medio de la siguiente ecuación 101. En la siguiente ecuación 101, I representa la densidad de corriente (unidad: mA), S representa el área de la muestra (unidad: cm<sup>2</sup>) y T representa el tiempo necesario para retirar por completo la capa de óxido 107 (es decir, reducir completamente la capa de óxido 107) (unidad: segundo). Además, se puede calcular el tiempo T necesario para retirar completamente la capa de óxido 107 por medio de la siguiente ecuación 102 usando la longitud de escala completa L<sub>FS</sub>, la velocidad de alimentación T<sub>FS</sub> del diagrama de escala completa y la longitud de diagrama L obtenida a partir del diagrama de medición. Por consiguiente, se puede calcular la cantidad de óxido de estaño Q mediante el uso de las siguientes ecuaciones 101 y 102.

Ecuación 1

$$Q = \frac{I}{S} \times T \dots \text{Ecuación 101}$$

$$T = \frac{T_{FS}}{L_{FS}} \times L \dots \text{Ecuación 102}$$

Además, la cantidad de Zr metálico y la cantidad de P en la capa 109 de tratamiento químico se pueden medir, por ejemplo, por medio de un método de análisis cuantitativo tal como análisis de rayos-X fluorescente o similares.

El método para medir la cantidad de cada uno de los componentes anteriormente descritos no está limitado al método anteriormente descrito y se pueden usar otros métodos de medición conocidos.

Método de Evaluación a Simple Vista de la Resistencia a la Tinción por Sulfuro

A continuación, con referencia a las Figuras 3A y 3B, se describe con detalle un método de evaluación de la resistencia a la tinción por sulfuro. La Figura 3A es un diagrama de flujo que explica un ejemplo de un flujo de un método de evaluación de la resistencia a la tinción por sulfuro. La Figura 3B es una vista explicativa que muestra el método de evaluación de la resistencia a la tinción por sulfuro.

En el método de evaluación de la resistencia a la tinción por sulfuro de la presente realización, se aplica una laca de oro (28S93MB, fabricada por Valsper Corporation) a la superficie de la muestra y se calienta la muestra para formar una laca (Etapa S101). Para la muestra, se usa la chapa de acero para recipientes en la que se forman la capa de Ni subyacente, la capa de Sn revestido, la capa de óxido y la capa de tratamiento químico sobre la superficie de la chapa de acero por medio del método anteriormente descrito.

Se vierte una disolución de L-cisteína de 0,6 % en masa que se ha hervido durante 1 hora en una botella termo-resistente de 20l (una botella termo-resistente de 100 ml, 017260-100A, fabricada por SCHOTT AG) y se sella la botella (Etapa S102).

Se colocan un anillo-O 202, un caucho 203 de silicona con relleno, una muestra 204 (42 Φ) preparada en la Etapa S201 y un caucho 205 de silicona con relleno y se fijan sobre la abertura de la botella termo-resistente por este orden (Etapa S103).

Se cierra la botella termo-resistente con una tapa 206 (GL45, fabricada por SIBATA SCIENTIFIC TECHNOLOGY LTD., diámetro interno: 45 Φ, diámetro externo: 55 Φ) y se coloca en un horno de inmersión de manera que la tapa esté dirigida hacia abajo (Etapa S104).

5 En el horno de inmersión, se somete la botella termo-resistente a un tratamiento térmico a 110 °C durante 30 minutos (Etapa S105).

Se saca la botella termo-resistente del horno de inmersión, y se observa a simple vista el grado de tinción en la parte de contacto de la muestra y la disolución de L-cisteína (Etapa S106).

Con relación a Método de Evaluación de la Resistencia a la Tinción por Sulfuro por medio de YI

10 Cuando se usa un índice de amarilleo (YI) determinado de acuerdo con JIS K-7373 para evaluar la resistencia a la tinción por sulfuro, en la etapa S101 anteriormente descrita, se aplica una laca de oro (28S93MB, fabricada por Valsper Corporation) a la superficie de la muestra 204 y se calienta la muestra para formar una laca.

Las etapas S102 y 105 son comunes al método de evaluación a simple vista de la resistencia a la tinción por sulfuro y al método de evaluación de la resistencia a la tinción por sulfuro por medio de YI.

15 En el método de evaluación de la resistencia a la tinción por sulfuro por medio de YI, en la Etapa S106 anteriormente descrita, se mide el índice de amarilleo de la muestra tras reaccionar con la disolución de L-cisteína usando un colorímetro espectral. Es preferible usar un colorímetro espectral de acuerdo con la condición c de JIS Z-8722 en la medición del índice de amarilleo, y como método de medición, se lleva a cabo medición de SCI (que incluye reflexión regular de luz) que apenas se ve afectado por las propiedades de superficie.

20 La medición se tiene que llevar a cabo en condiciones predeterminadas de fuente de luz, humedad, temperatura y similares como condiciones de medición.

En la descripción anterior, se ha descrito la configuración de la chapa de acero para recipientes 10 de la presente realización con detalle con referencia a las Figuras 1A a 3B.

Con relación al Método para la Producción de Chapa de Acero para Recipientes

25 A continuación, se describe con detalle un método de producción de la chapa de acero para recipientes 10 de la presente realización, con referencia a la Figura 4. La Figura 4 es un diagrama de flujo que explica un ejemplo de un flujo de un método de producción de una chapa de acero para recipientes de acuerdo con la presente realización.

En el método de producción de la chapa de acero para recipientes 10 de la presente realización, en primer lugar, se lleva a cabo el revestimiento de Ni o el revestimiento de aleación de Fe-Ni sobre la chapa de acero 101 para formar una capa 103 de Ni subyacente (Etapa S201).

30 A continuación, se lleva a cabo el revestimiento de Sn sobre la chapa de acero 101 en la que se forma la capa 103 de Ni subyacente (Etapa S203). A continuación, se forma una capa de óxido 107 por medio de oxidación superficial al tiempo que se forma una capa 105 revestida con Sn que incluye Sn con forma de isla por medio de un tratamiento con estaño fundido (tratamiento de reflujo) (Etapa S205).

35 A continuación, se forma una capa 109 de tratamiento químico sobre la capa de óxido 107 por medio de un tratamiento de electrólisis (Etapa S207).

La chapa de acero para los recipientes 10 de la presente realización se produce llevando a cabo el tratamiento por medio de este flujo.

### Ejemplos

40 A continuación, se describe con detalle la chapa de acero para recipientes y el método de producción de la chapa de acero para recipientes de la presente invención, al tiempo que se muestran los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Los Ejemplos mostrados a continuación son simples ejemplos de la chapa de acero para recipientes y el método de producción de la chapa de acero para recipientes de la presente invención y la chapa de acero para recipientes y el método de producción de la chapa de acero para recipientes de la presente invención no se limitan a los Ejemplos mostrados a continuación.

45 Ejemplos

50 Se usó una chapa de acero generalmente empleada como chapa de acero para recipientes y se llevaron a cabo, de forma secuencial, el revestimiento de Ni y el revestimiento de Sn sobre la chapa de acero por medio de un método conocido. Posteriormente, se llevó a cabo un tratamiento de reflujo en las condiciones mostradas en la Tabla 1 siguiente y se formaron una capa revestida con Sn y una capa de óxido. A continuación, se formó una capa de tratamiento químico en las condiciones mostradas en la Tabla 1 siguiente.

Se midieron la cantidad de Ni metálico en la capa de Ni subyacente formada y la cantidad de Sn metálico en la capa revestida con Sn por medio de análisis de rayos-X fluorescente y los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente. Además, se midió la cantidad de óxido de estaño en la capa de óxido por medio del método descrito con referencia a las Figuras 2A y 2B y los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente. Además, se midió la cantidad de cada componente en la capa de tratamiento químico por medio de análisis de rayos-X fluorescente y los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente.

En la evaluación de la resistencia a la tinción por sulfuro, se observó la resistencia a la tinción por sulfuro de las muestras de cada nivel, a simple vista, y se evaluó por medio del método descrito con referencia a las Figuras 3A y 3B. En las muestras de cada nivel, se observó la aparición de la parte de contacto en la que la chapa de acero entró en contacto con la botella termo-resistente y se asignaron puntos de evaluación de 1 a 10 a las muestras, de acuerdo con una relación de la parte con tinción ocupada con respecto a la parte de contacto (relación de área). En el presente método de evaluación, cuando la puntuación de evaluación fue de 8 o mayor (es decir, cuando no tuvo lugar tinción alguna en un 50 % o más de la parte de contacto), la chapa de acero para recipientes exhibió excelente resistencia a la tinción por sulfuro.

- 15 10 Puntos: El área de la parte con tinción fue menor de un 10 %.
- 9 Puntos: El área de la parte con tinción fue un 10 % o más y menor de un 30 %.
- 8 Puntos: El área de la parte con tinción fue un 30 % o más y menor de un 50 %.
- 7 Puntos: El área de la parte con tinción fue un 50 % o más y menor de un 60 %.
- 6 Puntos: El área de la parte con tinción fue un 60 % o más y menor de un 65 %.
- 20 5 Puntos: El área de la parte con tinción fue un 65 % o más y menor de un 75 %.
- 4 Puntos: El área de la parte con tinción fue un 75 % o más y menor de un 85 %.
- 3 Puntos: El área de la parte con tinción fue un 85 % o más y menor de un 90 %.
- 2 Puntos: El área de la parte con tinción fue un 90 % o más y menor de un 95 %.
- 1 Puntos: El área de la parte con tinción fue un 95 % o más.

25 Tabla 1

Nivel	Temperatura de tratamiento de reflujo [°C]	Tiempo de tratamiento de reflujo [s]	Ion de Zr [ppm]	Ion de fluoruro [ppm]	Ion de fosfato [ppm]	Ion de nitrato [ppm]	Temperatura de tratamiento de electrólisis [°C]	Densidad de corriente [A/dm <sup>2</sup> ]	Tiempo de tratamiento de electrólisis [s]	Comentarios
A1	<u>304</u>	17,5	1977	4781	2196	23108	21,2	19,3	20,2	Ejemplo Comparativo
A2	288	13,2	8880	1431	2933	9041	75,6	52,5	148,6	Ejemplo
A3	219	12,8	4909	3497	2007	6217	44,3	13,7	40,4	Ejemplo Comparativo
A4	<u>181</u>	16,4	9724	8170	1822	24167	44,3	8,0	57,9	Ejemplo Comparativo
A5	244	<u>20,9</u>	8992	5958	289	16531	89,2	49,5	20,2	Ejemplo Comparativo
A6	210	19,5	3881	2677	2347	1140	48,6	16,6	141,7	Ejemplo
A7	240	4,27	9969	3795	213	12933	88,7	97,6	62,4	Ejemplo
A8	269	<u>0,10</u>	5332	7704	1619	15244	19,9	55,5	138,3	Ejemplo Comparativo
A9	249	11,0	<u>10438</u>	9490	1650	10326	63,8	34,5	127,5	Ejemplo Comparativo
A10	208	14,4	9224	7641	521	15500	48,6	90,3	1,2	Ejemplo
A11	208	12,9	<u>9,2</u>	7972	393	14377	30,0	3,7	146,4	Ejemplo Comparativo

ES 2 782 973 T3

A12	260	15,9	8322	<u>10659</u>	139	3968	19,9	47,0	147,2	Ejemplo Comparativo
A13	229	4,0	5788	9993	1632	2537	54,8	19,4	13,3	Ejemplo
A14	237	17,6	9676	10	2358	14823	45,0	79,9	111,5	Ejemplo
A15	249	2,4	9676	<u>9,6</u>	<u>6</u>	15094	84,9	77,5	12,4	Ejemplo Comparativo
A16	283	6,8	4178	1213	<u>3055</u>	26568	64,2	6,5	66,3	Ejemplo Comparativo
A17	283	9,2	1236	610	2941	24007	53,2	63,4	72,2	Ejemplo
A18	271	2,3	545	2549	10	4545	83,2	34,7	126,2	Ejemplo
A19	209	2,5	6967	3356	<u>9,5</u>	14177	89,7	17,0	77,2	Ejemplo Comparativo
A20	231	7,8	6159	7786	167	<u>30518</u>	43,4	73,8	15,0	Ejemplo Comparativo
A21	201	0,2	7266	663	1136	28788	35,9	54,4	139,9	Ejemplo Comparativo
A22	204	19,2	359	5603	452	102	17,0	60,2	48,6	Ejemplo
A23	231	3,6	67	2309	1405	<u>94</u>	73,4	45,9	3,0	Ejemplo Comparativo
A24	231	11,7	9205	9673	2042	5735	<u>92,9</u>	21,6	142,9	Ejemplo Comparativo
A25	201	1,1	496	5342	1150	23764	85,7	80,3	77,1	Ejemplo Comparativo
A26	204	11,6	7661	3289	1934	21167	5,02	91,2	128,6	Ejemplo
A27	231	10,3	2746	8448	2729	22956	<u>4,55</u>	95,3	18,0	Ejemplo Comparativo
A28	201	16,8	5346	6158	1241	10195	8,8	<u>103,9</u>	101,0	Ejemplo Comparativo
A29	231	14,0	8361	6269	957	4851	48,5	1,00	77,1	Ejemplo
A30	201	8,9	8861	9482	401	25324	85,1	<u>0,96</u>	123,3	Ejemplo Comparativo
A31	283	11,1	6049	9312	892	27798	49,9	<u>89,1</u>	158,8	Ejemplo Comparativo
A32	274	0,2	9343	7945	2706	3194	48,5	<u>1,8</u>	142,5	Ejemplo Comparativo
A33	235	18,9	736	23	1590	1566	63,2	<u>88,1</u>	0,21	Ejemplo Comparativo
A34	234	15,7	8609	5867	142	10125	26,4	<u>22,3</u>	0,19	Ejemplo Comparativo

Tabla 2

Nivel	Cantidad de Ni metálico [mg/m <sup>2</sup> ]	Cantidad de Sn metálico [mg/m <sup>2</sup> ]	Cantidad de Zr metálico [mg/m <sup>2</sup> ]	P [mg/m <sup>2</sup> ]	Cantidad de óxido de estaño [mC/cm <sup>2</sup> ]	Evaluación del resultado de resistencia a la tinción con sulfuro	Comentarios
A1	81,1	1771	411,0	81,2	<u>11,2</u>	1	Ejemplo Comparativo
A2	119,1	1883	414,6	23,0	6,9	8	Ejemplo
A3	131,4	971	259,7	39,4	1,7	9	Ejemplo Comparativo
A4	87,6	<u>247</u>	52,1	92,9	<u>0,2</u>	1	Ejemplo Comparativo
A5	55,0	2408	444,3	82,4	<u>11,1</u>	1	Ejemplo Comparativo
A6	148,9	1757	261,6	40,7	7,0	8	Ejemplo
A7	51,8	503	194,8	50,2	8,7	9	Ejemplo

ES 2 782 973 T3

A8	138,8	1226	268,2	60,3	<u>0,2</u>	1	Ejemplo Comparativo
A9	112,8	<u>278</u>	<u>563,2</u>	30,0	7,2	1	Ejemplo Comparativo
A10	69,4	2830	252,4	9,6	8,3	9	Ejemplo
A11	118,0	713	<u>0,82</u>	22,7	4,8	4	Ejemplo Comparativo
A12	48,8	1895	<u>0,74</u>	17,0	6,4	2	Ejemplo Comparativo
A13	25,0	593	156,8	55,2	8,3	10	Ejemplo
A14	137,2	1758	30,5	5,3	7,5	9	Ejemplo
A15	63,2	2206	<u>0,70</u>	<u>0,08</u>	6,3	2	Ejemplo Comparativo
A16	26,2	2178	33,0	<u>107,0</u>	<u>2,6</u>	7	Ejemplo Comparativo
A17	63,0	2267	206,6	39,9	6,1	9	Ejemplo
A18	9,5	1016	165,8	3,1	6,2	8	Ejemplo
A19	16,1	730	42,5	<u>0,09</u>	7,6	4	Ejemplo Comparativo
A20	18,4	2906	<u>580,0</u>	26,3	8,3	2	Ejemplo Comparativo
A21	25,3	2301	349,3	96,7	4,5	8	Ejemplo Comparativo
A22	46,8	517	130,5	44,7	7,7	10	Ejemplo
A23	41,1	2706	<u>0,82</u>	91,2	1,9	1	Ejemplo Comparativo
A24	31,2	2409	<u>532,0</u>	96,2	3,6	4	Ejemplo Comparativo
A25	108,5	1747	200,5	72,1	0,9	8	Ejemplo Comparativo
A26	106,0	764	267,9	38,9	5,2	9	Ejemplo
A27	90,5	1586	<u>0,89</u>	24,8	6,1	2	Ejemplo Comparativo
A28	133,3	2353	<u>532,0</u>	33,8	6,8	4	Ejemplo Comparativo
A29	69,2	1322	231,9	27,6	9,5	9	Ejemplo
A30	90,5	990	<u>0,94</u>	92,1	8,1	1	Ejemplo Comparativo
A31	106,4	<u>246</u>	<u>512,0</u>	5,0	7,2	4	Ejemplo Comparativo
A32	66,5	2564	490,9	83,8	4,0	10	Ejemplo Comparativo
A33	92,3	2216	396,5	2,1	2,5	8	Ejemplo Comparativo
A34	70,3	632	<u>0,45</u>	41,0	2,4	2	Ejemplo Comparativo

A continuación, en las condiciones mostradas en la Tabla 3 siguiente, se produjeron las muestras de cada nivel. Se midió la cantidad de cada componente de la misma manera que en el caso de la Tabla 2 anterior y se evaluó la resistencia a la tinción por sulfuro a simple vista por medio del mismo método que en el caso de la Tabla 2 anterior. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4 siguiente.

5

ES 2 782 973 T3

Tabla 3

Nivel	Temperatura de tratamiento de reflujo [°C]	Tiempo de tratamiento de reflujo [s]	Ion de Zr [ppm]	Ion de fluoruro [ppm]	Ion de fosfato [ppm]	Ion de nitrato [ppm]	Temperatura de tratamiento de electrólisis [°C]	Densidad de corriente [A/dm <sup>2</sup> ]	Tiempo de tratamiento de electrólisis [s]	Comentarios
B1	204	9,9	288	4503	1124	3336	36,1	65,3	82,0	Ejemplo Comparativo
B2	283	7,2	7453	9801	1106	927	33,4	86,2	102,1	Ejemplo
B3	238	13,9	1820	1167	1144	18561	25,7	38,3	50,6	Ejemplo
B4	204	16,5	9903	6263	1515	29271	26,6	69,6	86,4	Ejemplo Comparativo
B5	283	17,0	5814	5637	376	22953	26,4	83,8	73,3	Ejemplo Comparativo
B6	294	1,2	4786	7708	2189	28489	18,4	94,9	112,8	Ejemplo Comparativo
B7	283	12,4	4280	537	1904	29004	32,4	14,8	127,8	Ejemplo
B8	238	4,6	3426	1726	2846	7096	84,8	22,6	42,2	Ejemplo Comparativo
B9	268	8,9	<u>11423</u>	9106	2440	2865	31,5	90,9	24,5	Ejemplo Comparativo
B10	283	1,3	1387	5692	379	24799	8,8	96,3	69,0	Ejemplo Comparativo
B11	238	19,0	9938	8519	2793	21662	27,7	74,9	112,7	Ejemplo
B12	204	13,1	<u>7</u>	1541	407	27628	<u>3,3</u>	31,8	95,2	Ejemplo Comparativo
B13	283	8,6	8820	5614	<u>3201</u>	19722	71,8	37,9	16,4	Ejemplo Comparativo
B14	294	0,5	6334	4603	1388	11613	34,2	64,8	69,0	Ejemplo Comparativo
B15	209	12,1	7953	8305	212	1113	71,0	14,5	111,9	Ejemplo
B16	207	8,6	4958	9497	<u>8</u>	11363	60,5	16,3	59,1	Ejemplo Comparativo
B17	<u>310</u>	9,0	8785	9153	826	22530	9,9	83,3	47,2	Ejemplo Comparativo
B18	247	3,7	2571	2617	2928	29484	24,2	53,3	63,2	Ejemplo
B19	253	1,0	1321	8184	450	16727	38,0	63,5	127,4	Ejemplo Comparativo
B20	<u>180</u>	10,2	1264	6484	305	28542	75,0	5,6	94,1	Ejemplo Comparativo

Tabla 4

Nivel	Cantidad de Ni metálico [mg/m <sup>2</sup> ]	Cantidad de Sn metálico [mg/m <sup>2</sup> ]	Cantidad de Zr metálico [mg/m <sup>2</sup> ]	P [mg/m <sup>2</sup> ]	Cantidad de óxido de estaño [mC/cm <sup>2</sup> ]	Evaluación del resultado de resistencia a la tinción por sulfuro	Comentarios
B1	<u>160,2</u>	<u>92</u>	463,6	64,8	6,3	7	Ejemplo Comparativo
B2	136,4	1036	461,3	83,9	6,3	10	Ejemplo
B3	5,30	586	304,9	30,6	7,0	9	Ejemplo
B4	<u>4,75</u>	1386	442,6	25,9	4,6	1	Ejemplo Comparativo
B5	17,3	<u>3247</u>	48,0	37,8	5,3	7	Ejemplo Comparativo
B6	109,7	2710	49,9	19,7	2,6	10	Ejemplo Comparativo

ES 2 782 973 T3

B7	72,3	300	359,0	3,5	8,4	8	Ejemplo
B8	146,1	<u>290</u>	137,7	65,0	4,6	1	Ejemplo Comparativo
B9	84,9	2863	<u>512,7</u>	40,1	0,8	7	Ejemplo Comparativo
B10	27,6	1919	473,6	44,7	0,4	8	Ejemplo Comparativo
B11	148,7	809	1,00	60,5	7,4	10	Ejemplo
B12	99,3	1612	<u>0,98</u>	3,7	7,2	1	Ejemplo Comparativo
B13	6,0	1760	180,9	<u>100,7</u>	7,9	7	Ejemplo Comparativo
B14	33,2	320	79,8	90,8	3,4	10	Ejemplo Comparativo
B15	42,8	2770	356,9	0,10	5,7	10	Ejemplo
B16	101,4	1452	41,3	<u>0,098</u>	3,4	1	Ejemplo Comparativo
B17	40,2	1613	434,8	87,7	<u>10,5</u>	2	Ejemplo Comparativo
B18	112,9	2067	310,8	50,6	9,0	8	Ejemplo
B19	121,4	1580	368,0	18,9	0,33	10	Ejemplo Comparativo
B20	74,7	2675	179,1	69,5	<u>0,28</u>	3	Ejemplo Comparativo

5 A continuación, en las condiciones mostradas en la Tabla 5 siguiente, se produjeron muestras de cada nivel. Se midió la cantidad de cada componente de las muestras de la misma manera que en el caso de las Tablas 2 y 4 anteriores y se evaluó la resistencia a la tinción por sulfuro a simple vista por medio del mismo método que en el caso de las Tablas 2 y 4 anteriores. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6 siguiente.

Tabla 5

Nivel	Temperatura de tratamiento de reflujo [°C]	Tiempo de tratamiento de reflujo [s]	Ion de Zr [ppm]	Ion de fluoruro [ppm]	Ion de fosfato [ppm]	Ion de nitrato [ppm]	Temperatura de tratamiento de electrolisis [°C]	Densidad de corriente [A/dm <sup>2</sup> ]	Tiempo de tratamiento de electrolisis [s]	Cantidad de óxido de estaño [mC/cm <sup>2</sup> ]	Evaluación del resultado de resistencia a la tinción por sulfuro	Comentarios
C1-1	219	12,8	4909	3497	2007	6217	44,3	13,7	40,4	1,7	8	Ej. Comp.
C1-2	219	13,2	4909	3497	2007	6217	44,3	13,7	40,4	2,8	8	Ej. Comp.
C1-3	219	14,7	4909	3497	2007	6217	44,3	13,7	40,4	4,7	9	Ej. Comp.
C1-4	219	15,2	4909	3497	2007	6217	44,3	13,7	40,4	5,9	10	Ejemplo
C1-5	219	16,3	4909	3497	2007	6217	44,3	13,7	40,4	8,2	10	Ejemplo
C2-1	201	1,1	496	5342	1150	23764	85,7	80,3	77,1	0,9	9	Ej. Comp.
C2-2	201	4,5	496	5342	1150	23764	85,7	80,3	77,1	1,9	8	Ej. Comp.
C2-3	201	10,3	496	5342	1150	23764	85,7	80,3	77,1	6,2	10	Ejemplo
C2-4	201	11,7	496	5342	1150	23764	85,7	80,3	77,1	7,1	10	Ejemplo
C2-5	201	19,8	496	5342	1150	23764	85,7	80,3	77,1	9,7	10	Ejemplo

Tabla 6

Nivel	Cantidad de Ni metálico [mg/m]	Cantidad de Sn metálico [mg/m <sup>2</sup> ]	Cantidad de Zr metálico [mg/m <sup>2</sup> ]	P [mg/m <sup>2</sup> ]	Cantidad de óxido de estaño [mC/cm <sup>2</sup> ]	Evaluación de los resultados de resistencia a la tinción por sulfuro	Comentarios
C1-1	131,4	971	259,7	39,4	1,7	8	Ejemplo Comparativo
C1-2	131,4	971	259,7	39,4	2,8	8	Ejemplo Comparativo
C1-3	131,4	971	259,7	39,4	4,7	9	Ejemplo Comparativo
C1-4	131,4	971	259,7	39,4	5,9	10	Ejemplo
C1-5	131,4	971	259,7	39,4	8,2	10	Ejemplo
C2-1	108,5	1747	200,5	72,1	0,9	9	Ejemplo Comparativo
C2-2	108,5	1747	200,5	72,1	1,9	8	Ejemplo Comparativo
C2-3	108,5	1747	200,5	72,1	6,2	10	Ejemplo
C2-4	108,5	1747	200,5	72,1	7,1	10	Ejemplo
C2-5	108,5	1747	200,5	72,1	9,7	10	Ejemplo

5 En cada muestra de ensayo mostrada en las Tablas 1 y 2, se llevaron a cabo ensayos al tiempo que se ponía el enfoque principalmente en cada condición en el momento de la producción de las chapas de acero para recipientes y en cada ejemplo de ensayo mostrado en las Tablas 3 y 4, se llevaron a cabo ensayos al tiempo que se ponía el enfoque principalmente en las propiedades de las chapas de acero producidas para los recipientes. En cada ejemplo de ensayo de las Tablas 5 y 6, se llevaron a cabo ensayos al tiempo que se modificó la cantidad de óxido de estaño cambiando el tiempo de tratamiento de reflujo.

10 Como se puede apreciar claramente a partir de las Tablas 1 y 6 anteriores, se encontró que las chapas de acero de la presente invención exhibieron una resistencia a la tinción por sulfuro a través del ensayo de evaluación descrito anteriormente de resistencia a la tinción por sulfuro.

15 A continuación, en las condiciones mostradas en la Tabla 7 siguiente, se produjeron muestras de cada nivel. La cantidad revestida de óxido de estaño se midió de la misma manera que en el caso de las Tablas 2, 4 y 6 anteriores. Se evaluó a simple vista la resistencia a la tinción por sulfuro por medio del método de evaluación mostrado en las Tablas 2, 4 y 6 anteriores y el método de evaluación basado en YI. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8 y en las Figuras 5A y 5B.

Tabla 7

Nivel	Temperatura de tratamiento de reflujo [°C]	Tiempo de tratamiento de reflujo [s]	Ion de Zr [ppm]	Ion de fluoruro [ppm]	Ion de fosfato [ppm]	Ion de nitrato [ppm]	Temperatura de tratamiento de electrólisis [°C]	Densidad de corriente [A/dm <sup>2</sup> ]	Tiempo de tratamiento de electrólisis [s]	Comentarios
D1	<u>346</u>	8,4	4517	<u>16440</u>	564	29514	23	<u>104</u>	104	Ejemplo Comparativo
D2	241	12,7	<u>15441</u>	3554	2110	10234	45	52	<u>178</u>	Ejemplo Comparativo
D3	255	<u>0,1</u>	1237	7845	799	<u>23</u>	10	41	101	Ejemplo Comparativo
D4	289	5,8	3617	1040	1642	10741	36	55	74	Ejemplo Comparativo
D5	220	2,6	9103	2125	1304	4512	55	90	45	Ejemplo Comparativo
D6	237	7,3	4017	6667	784	2323	20	10	55	Ejemplo Comparativo
D7	291	9,4	6461	8951	99	2010	37	74	64	Ejemplo Comparativo
D8	258	15,3	8932	2314	461	7896	19	16	31	Ejemplo
D9	204	16,8	7745	5852	1009	10098	48	27	0,9	Ejemplo
D10	265	12,1	5641	2223	2415	24101	51	31	37	Ejemplo

Tabla 8

Nivel	Cantidad de Ni metálico [mg/m <sup>2</sup> ]	Cantidad de Sn metálico [mg/m <sup>2</sup> ]	Cantidad de Zr metálico [mg/m <sup>2</sup> ]	Cantidad de P [mg/m <sup>2</sup> ]	Cantidad de óxido de titanio [mC/cm <sup>2</sup> ]	Índice de amarilleo (YI)	Puntuación de evaluación para la resistencia a la tinción por sulfuro	Comentarios
D1	<u>190</u>	519	45	41	<u>0,1</u>	44,03	1	Ejemplo Comparativo
D2	21	1204	<u>1023</u>	77	<u>0,15</u>	40,69	2	Ejemplo Comparativo
D3	52	<u>4109</u>	13	90	<u>0,2</u>	36,78	4	Ejemplo Comparativo
D4	45	1098	417	25	0,3	23,92	8	Ejemplo Comparativo
D5	11	2140	336	31	0,7	21,2	9	Ejemplo Comparativo
D6	31	2311	301	60	1,5	21,4	9	Ejemplo Comparativo
D7	70	901	461	69	3,2	19,2	10	Ejemplo Comparativo
D8	61	743	10	84	5,1	18,3	10	Ejemplo
D9	39	405	67	11	7,8	19,3	10	Ejemplo
D10	47	1210	84	47	9,2	18,7	10	Ejemplo

5 Como se puede apreciar claramente a partir de la Tabla 8 anteriores y las Figuras 5A y 5B, se encontró que los valores numéricos de YI se correspondieron bien con los resultados de evaluación sensorial a simple vista e YI se podría usar como índice para indicar cuantitativamente un cambio de color superficial debido a la tinción por sulfuro.

10 Aunque se ha descrito la realización preferida de la presente invención con referencia a los dibujos, la presente invención no está limitada por la presente realización. Se debería apreciar por parte de los expertos en la técnica a la cual pertenece la presente invención que se pueden llevar a cabo diversos cambios y ejemplos de modificaciones dentro del alcance de la idea técnica descrita en las reivindicaciones adjuntas, y estos ejemplos naturalmente pertenecen al intervalo técnico de la presente invención.

**Aplicabilidad industrial**

De acuerdo con la presente invención, es posible lograr resistencia a la tinción por sulfuro y reducción de costes usando una película de tratamiento químico por medio de la formación de una capa de óxido entre la capa de tratamiento químico y la capa revestida con Sn.

15 Breve Descripción de los Símbolos de Referencia

10: CHAPA DE ACERO PARA RECIPIENTES

101: CHAPA DE ACERO

103: CAPA DE Ni SUBYACENTE

105: CAPA REVESTIDA CON Sn

20 107: CAPA DE ÓXIDO

109: CAPA DE TRATAMIENTO QUÍMICO

## REIVINDICACIONES

1.- Una chapa de acero para recipientes, que comprende:

una chapa de acero;

una capa de Ni subyacente formada llevando a cabo un revestimiento de Ni o un revestimiento de aleación de Fe-Ni que contiene Ni en una cantidad de 5 mg/m<sup>2</sup> a 150 mg/m<sup>2</sup> en términos de cantidad de Ni metálico sobre al menos una superficie de la chapa de acero;

una capa revestida con Sn formada llevando a cabo un revestimiento de Sn que contiene Sn en una cantidad de 300 mg/m<sup>2</sup> a 3.000 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de Sn metálico sobre la capa de Ni subyacente y que incluye un Sn con forma de isla formado por medio de aleación del revestimiento de Sn y al menos una parte de la capa de Ni subyacente por medio de tratamiento de reflujo;

una capa de óxido formada sobre la capa revestida con Sn y que contiene óxido de estaño; y

una capa de tratamiento químico formada sobre la capa de óxido y que contiene compuestos de Zr que contienen Zr en una cantidad de 1 mg/m<sup>2</sup> a 500 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de Zr metálico y compuestos de ácido fosfórico en una cantidad de 0,1 mg/m<sup>2</sup> a 100 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de P,

en la que la capa de óxido contiene óxido de estaño en una cantidad tal que la cantidad de electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido es de 5,5 mC/cm<sup>2</sup> a 10 mC/cm<sup>2</sup>.

2.- La chapa de acero para recipientes de acuerdo con la reivindicación 1, en la que tras aplicar un revestimiento a la superficie de la chapa de acero para recipientes y calentar la chapa de acero para formar una laca, la chapa de acero para recipientes en la que se ha formado la laca se coloca y fija sobre una abertura de una botella termo-resistente en la que se almacena una disolución de L-cisteína de un 0,6 % en masa, que se ha hervido durante 1 hora, se cierra la botella termo-resistente con una tapa, se lleva a cabo un tratamiento térmico a 110 °C durante 30 minutos en un estado con la tapa boca abajo, y posteriormente cuando se observa la aparición de una parte de contacto de la chapa de acero para recipientes en la que se ha formado la laca con la botella termo-resistente, no aparece tinción alguna en un 50 % o más de un área de la parte de contacto.

3.- Un método de producción de una chapa de acero para recipientes de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende:

formar una capa de Ni subyacente que contiene Ni en una cantidad de 5 mg/m<sup>2</sup> a 150 mg/m<sup>2</sup> en términos de cantidad de Ni metálico llevando a cabo un revestimiento de Ni o un revestimiento de aleación de Fe-Ni sobre al menos una superficie de la chapa de acero;

llevar a cabo un revestimiento de Sn que contiene Sn en una cantidad de 300 mg/m<sup>2</sup> a 3.000 mg/m<sup>2</sup> en términos de cantidad de Sn metálico sobre la capa de Ni subyacente;

formar una capa de óxido que contiene óxido de estaño por medio de oxidación de una superficie de la capa revestida con Sn, al tiempo que se forma la capa revestida con Sn que incluye Sn con forma de isla formada por medio de aleación de un revestimiento de Sn y al menos una parte de la capa de Ni subyacente llevando a cabo un tratamiento de reflujo a una temperatura de 200 °C o más y 300 °C o menos durante 0,2 segundos a 20 segundos, en el que se forma la capa de óxido que contiene óxido de estaño en una cantidad tal que la cantidad de electricidad necesaria para la reducción de la capa de óxido sea de 5,5 mC/cm<sup>2</sup> a 10 mC/cm<sup>2</sup> llevando a cabo el tratamiento de reflujo a una temperatura apropiada durante un tiempo apropiado; y

formar una capa de tratamiento químico sobre la capa de óxido llevando a cabo un tratamiento de electrolisis a una densidad de corriente de 1,0 A/dm<sup>2</sup> o más y 100 A/dm<sup>2</sup> o menos, durante un tiempo de tratamiento de electrolisis de 0,2 segundos o más a 150 segundos o menos en una disolución de tratamiento químico que incluye 10 ppm o más y 10.000 ppm o menos de iones de Zr, 10 ppm o más y 10.000 ppm o menos de iones de fluoruro, 10 ppm o más y 3.000 ppm o menos de iones de fosfato, y 100 ppm o más y 30.000 ppm o menos de iones de nitrato y/o iones de sulfato y que tiene una temperatura de 5 °C o más y menos de 90 °C.

FIG. 1A

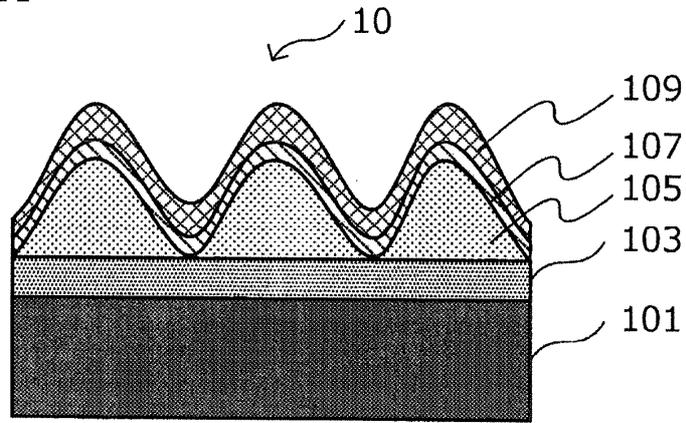


FIG. 1B

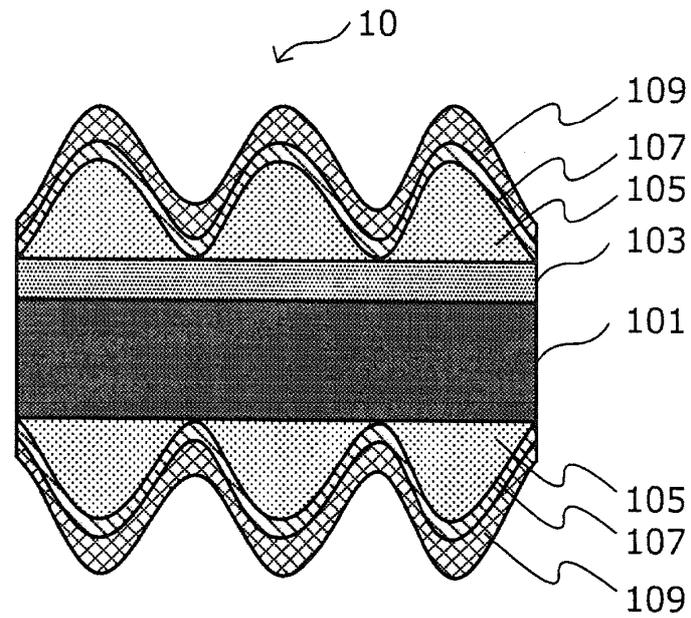


FIG. 2A

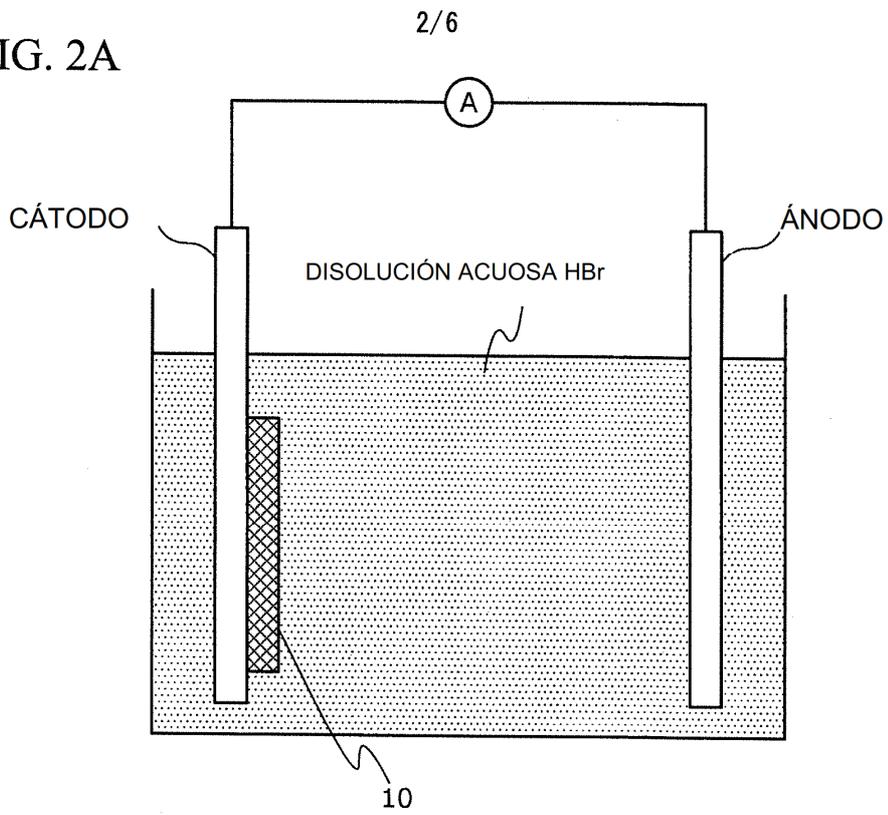


FIG. 2B

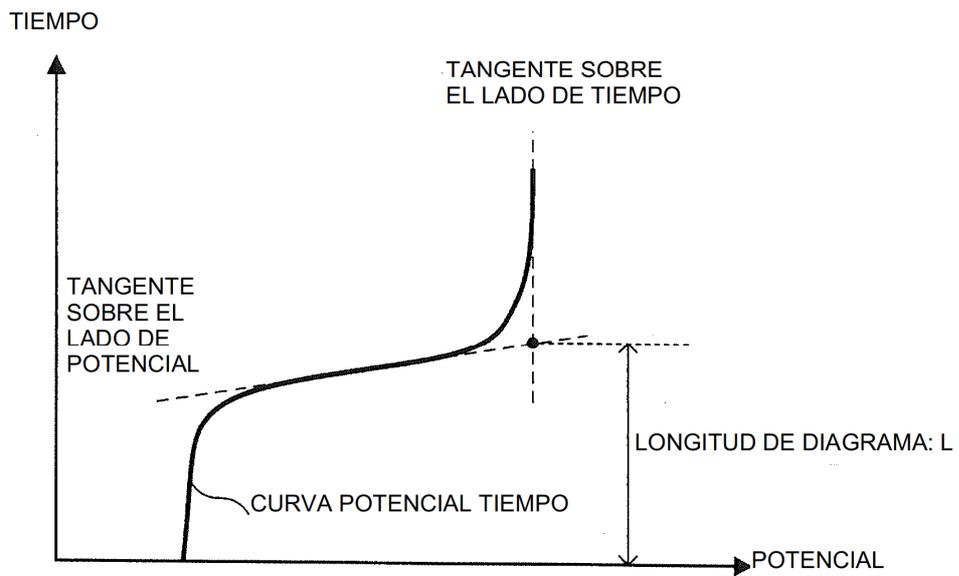


FIG. 3A

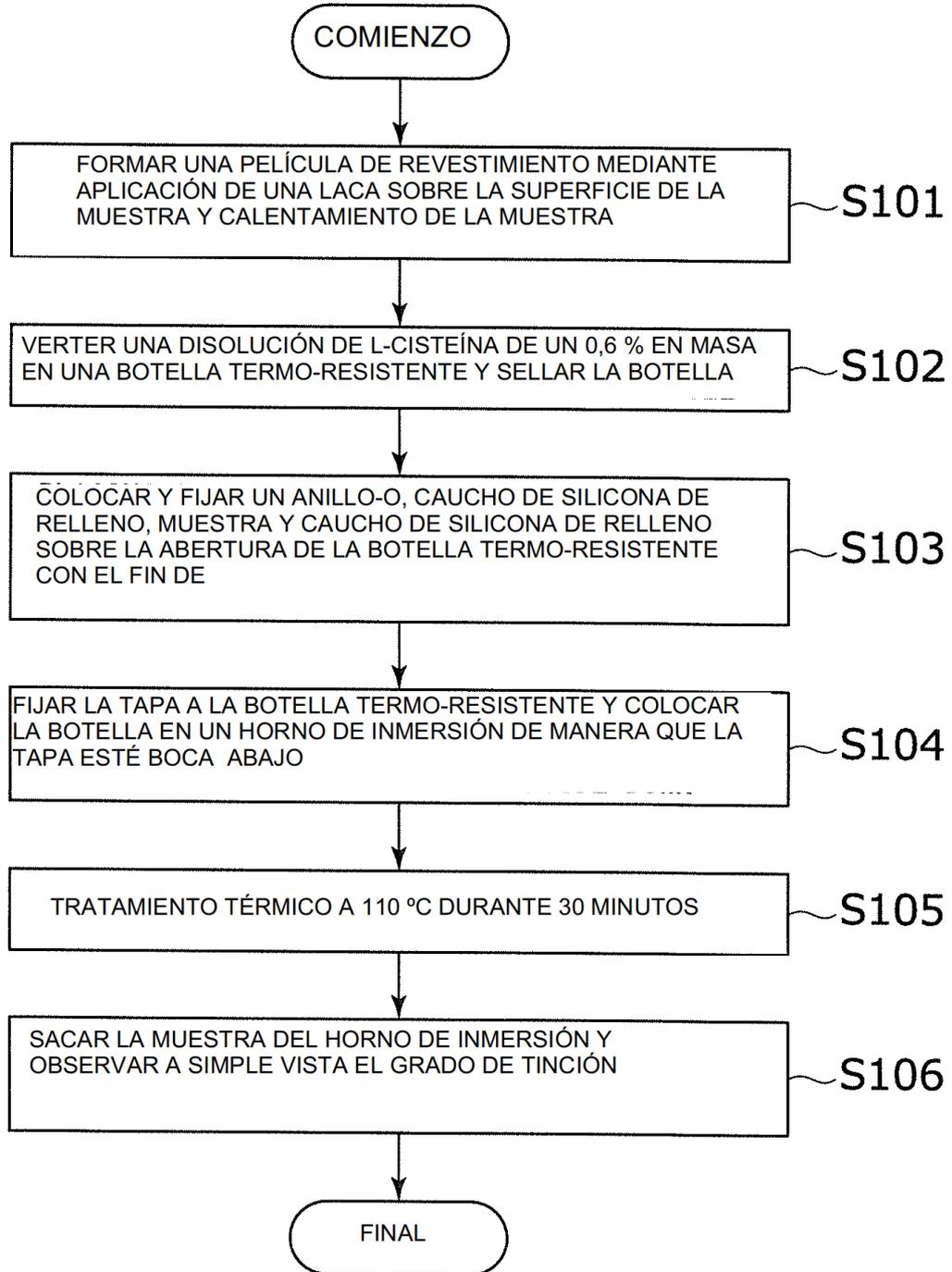


FIG. 3B

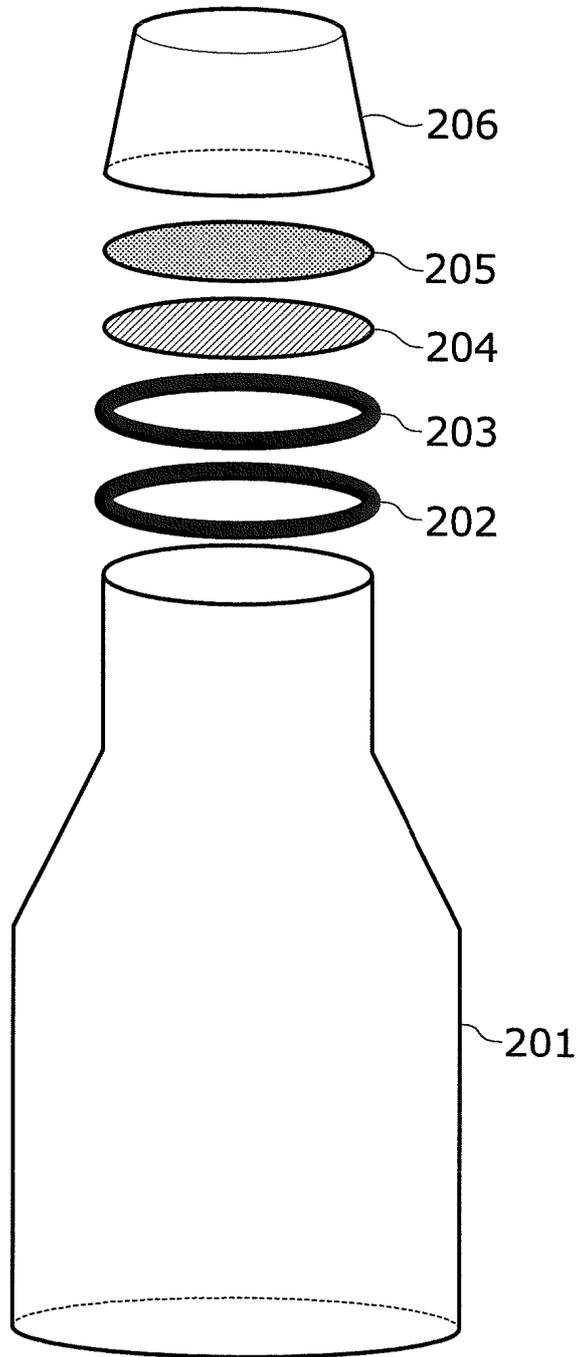


FIG. 4

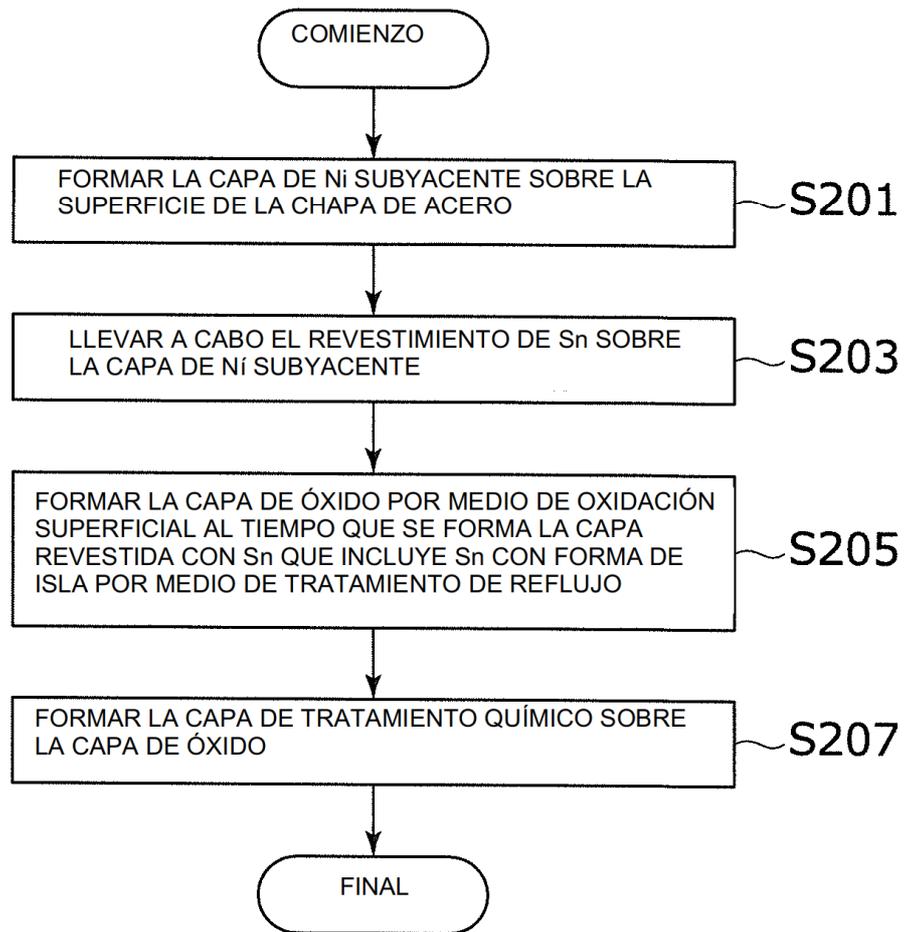


FIG. 5A

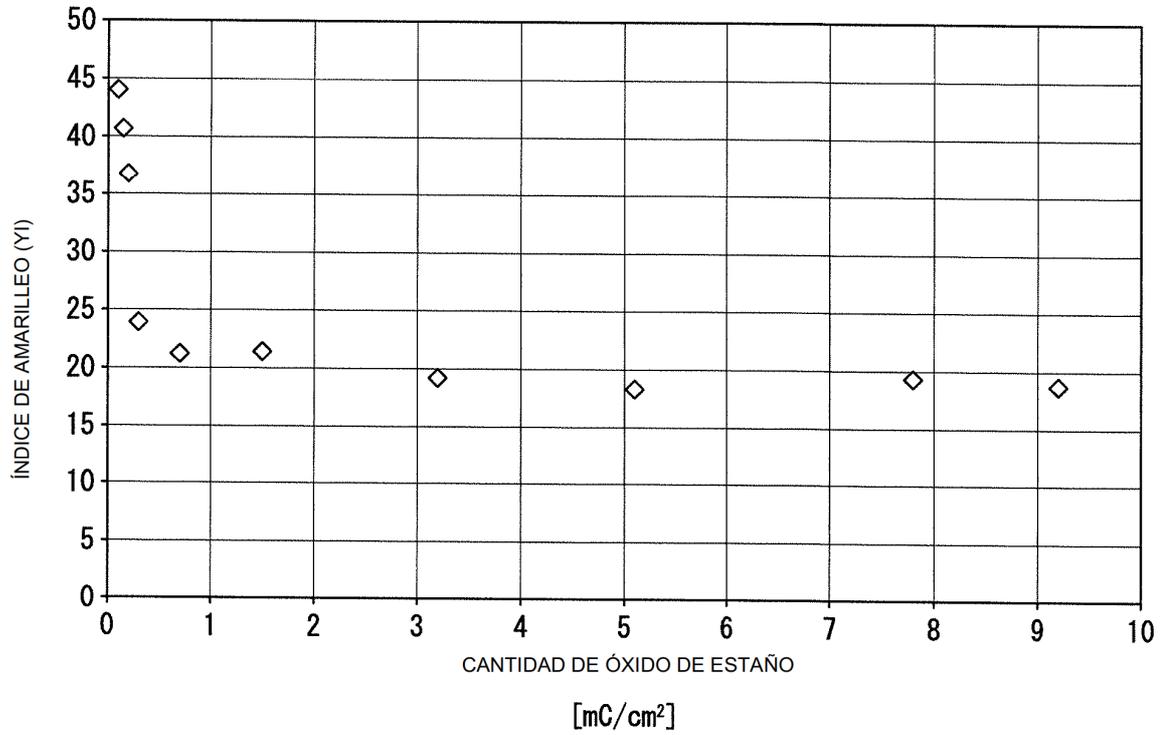


FIG. 5B

