

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 603**

51 Int. Cl.:

C25D 9/08 (2006.01)

C25D 7/06 (2006.01)

B32B 15/01 (2006.01)

C25D 5/50 (2006.01)

C25D 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2015 PCT/JP2015/067967**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16207967**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2015 E 15896289 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 3315637**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2020

73 Titular/es:
NIPPON STEEL CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo , JP

72 Inventor/es:
TACHIKI AKIRA;
HIRANO SHIGERU;
YOKOYA HIROKAZU;
YANAGIHARA MORIO y
TANI YOSHIAKI

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 785 603 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 recipiente, y método para producir chapa de acero para recipientes

Campo técnico de la invención

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

Técnica relacionada

10 Como recipientes para bebidas y alimentos, suelen utilizarse recipientes de metal que se pueden obtener haciendo latas con una chapa de acero, tales como una chapa de acero recubierta en Ni, una chapa de acero recubierta en Sn o una chapa de acero recubierta con una aleación basada en Sn (chapa de acero para recipientes). Cuando dicho recipiente de metal se usa para contener bebidas y alimentos, es necesario aplicar un recubrimiento sobre la superficie del recipiente de metal antes o después de fabricar la lata.

15 Sin embargo, en los últimos años, desde el punto de vista de la protección del medio ambiente en todo el mundo, a fin de reducir los desechos resultantes de las lacas —como por ejemplo, un disolvente residual— y los gases de escape —como el dióxido de carbono—ha ganado popularidad la técnica de unirle una película a una superficie metálica en lugar de recubrirla con ella.

20 Para garantizar la resistencia a la corrosión y la adhesión de la laca o la adhesión de la película, se utiliza una chapa de acero que se somete a un tratamiento anticorrosivo (tratamiento con cromato) mediante cromado, utilizando cromato hexavalente o similar, como material base para el recubrimiento, o una película (por ejemplo, remítase al documento de patente 1). En la chapa de acero que se somete al tratamiento con cromato, se forma una capa de recubrimiento hecha de una resina orgánica sobre la capa de la película (capa de una película de cromato), formada mediante el tratamiento con cromato para mejorar la resistencia a los disolventes orgánicos, la resistencia a las huellas dactilares, la resistencia a los rayones, la lubricidad y afines.

25 No obstante, en los últimos años, dado que el cromo hexavalente utilizado para un tratamiento con cromato es perjudicial para el medio ambiente, ha habido una tendencia a no usarlo. Por otro lado, dado que la capa de la película de cromato tiene una resistencia a la corrosión y una adhesión de la laca o una adhesión de la película excelentes, en el caso de no realizar dicho tratamiento de cromato, la resistencia a la corrosión y la adhesión de la laca o la adhesión de la película pueden deteriorarse significativamente.

30 Por lo tanto, ha habido una demanda de realizar un tratamiento anticorrosivo en la superficie de una chapa de acero para recipientes en lugar de un tratamiento de cromato para formar una capa anticorrosiva, que tenga buena resistencia a la corrosión y adhesión de la laca o adhesión de la película. Como tratamientos anticorrosivos que se han propuesto para reemplazar el tratamiento con cromato, se han sugerido los siguientes métodos.

35 Por ejemplo, los documentos de patente 2 y 3 describen un método para realizar un tratamiento electrolítico catódico utilizando un líquido para tratamientos químicos, que contiene un compuesto que contiene Zr y un compuesto que contiene F, en una chapa de acero recubierta en Sn o una chapa de acero recubierta en Sn que contiene una aleación de Sn.

El documento de patente 4 describe un método para realizar un tratamiento electrolítico u otro tratamiento químico en una chapa de acero recubierta en Sn, usando un líquido para tratamientos químicos que contiene al menos uno cualquiera del grupo que consiste en un ion fosfato, un ion Ti y un ion Zr.

40 El documento de patente 5 describe un material metálico que tiene una capa de tratamiento inorgánico que contiene un ion Zr y un ion F y no contiene un ion fosfato, y una capa de tratamiento orgánico, y un método de tratamiento de los mismos.

El documento de patente 6 describe un método para realizar un tratamiento electrolítico o un tratamiento de inmersión sobre una chapa de acero recubierta en Ni, usando un líquido para tratamientos químicos que contiene un ion Zr y una sustancia orgánica.

45 Cada uno de los documentos de patente 7 a 10 describe un método para realizar un tratamiento electrolítico en una chapa de acero, utilizando una solución que contiene un ion Zr, un ion fosfato y un ion nitrato. En particular, el documento de patente 9 describe un método para promover la formación de una película de Zr, mediante el aumento de la cantidad de iones nitrato. El documento de patente 11 se refiere a un método para producir una chapa de acero para recipientes, que comprende someter una chapa de acero a un tratamiento de inmersión o electrólisis en una solución que contiene iones Zr y iones F, y al menos un componente acelerador de la reacción, seleccionado del grupo que consiste en iones Al, iones borato, iones Cu, iones Ca, metal de Al y metal de Cu para formar un recubrimiento que contenga Zr sobre una superficie de la chapa de acero.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º 2000-239855.

Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º 2005-325402.

5 Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º 2005-23422.

Documento de patente 4: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º S54-68734.

Documento de patente 5: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º 2006-9047.

Documento de patente 6: Solicitud de patente japonesa no examinada, Primera publicación n.º 2008-50641.

Documento de patente 7: Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación n.º 2009-84623

10 Documento de patente 8: Publicación internacional PCT n.º WO2011/118588

Documento de patente 9: Patente japonesa n.º 4920800

Documento de patente 10: Patente japonesa n.º 4886811

Documento de patente 11: Solicitud de patente de los EE. UU. n.º US 2013/216714

Descripción de la invención

15 Problemas a resolver por la invención

Como se describió anteriormente, los documentos de patente 2 a 10 describen las técnicas para formar una película que contiene un compuesto Zr, sobre una chapa de acero, realizando un tratamiento electrolítico sobre la chapa de acero en una solución que contiene un ion Zr y un ion F. Sin embargo, en algunos casos, no se puede asegurar lo suficiente la adhesión de la película de poliéster o similar empleando estas técnicas.

20 Mediante el uso de un adhesivo, un imprimante o similar entre la película y la película formada sobre la chapa de acero, se puede mejorar la adhesión de la película. Sin embargo, el uso de un adhesivo, un imprimante o similar aumenta la cantidad de procesos de producción a implementar, es decir, una etapa para aplicar un adhesivo, un imprimante o similar y una etapa de horneado, para garantizar la adhesión. Tal método no siempre resulta económico.

25 En el caso de formar una película mediante un tratamiento electrolítico continuo en el líquido para tratamientos químicos que contiene una sustancia orgánica, tal como una resina fenólica, la sustancia orgánica se descompone en un ánodo, o la resina fenólica se insolubiliza inevitablemente por interacción con un ion metálico en algunos casos. Por lo tanto, a veces es difícil mantener adecuadamente la concentración de la resina fenólica contenida en el líquido para tratamientos químicos.

30 Por las razones anteriores, en ciertas instancias es imposible formar una película que contenga una resina fenólica de manera estable y, por lo tanto, conviene que el líquido para tratamientos químicos no contenga una resina fenólica.

Es necesario que la chapa de acero para recipientes utilizados como recipiente para alimentos tenga resistencia a las manchas de sulfuro. En los documentos de patente 2 a 10, no se describe la resistencia a las manchas de sulfuro.

35 Si la chapa de acero para recipientes se usa como un recipiente para alimentos que contengan, por ejemplo, alimentos ricos en proteínas —tales como pescado, carne y frijoles— la superficie interna del recipiente o bien, el contenido en sí, al menos uno de ellos, puede adquirir un color negro en ciertas instancias, mediante un tratamiento de retorta (tratamiento de esterilización a alta temperatura en presencia de vapor) una vez que el recipiente esté lleno con los alimentos. Tal fenómeno de ennegrecimiento se denomina manchas de sulfuro.

40 El azufre contenido en los alimentos se descompone térmicamente mediante el tratamiento de retorta, para producir sulfuro de hidrógeno (H₂S), tioles (HS⁻) y similares. El sulfuro de hidrógeno y los tioles reaccionan con el metal de constitución de la superficie interna del recipiente y producen así un sulfuro metálico negro. Por lo tanto, se produce la mancha de sulfuro.

45 Debido a las manchas de sulfuro, la apariencia externa del recipiente se deteriora. Además, el consumidor malinterpreta el sulfuro metálico negro producido, como corrosión del metal de la superficie interna del recipiente o como corrosión del contenido. Por lo tanto, es necesario evitar que se produzcan manchas de sulfuro tanto como sea posible.

Se requiere que la chapa de acero para recipientes tenga soldabilidad, resistencia a la corrosión y adhesión de la laca, así como resistencia a las manchas de sulfuro y adhesión de la película.

La presente invención se ha concebido teniendo en cuenta las circunstancias anteriores, y un objeto de la misma reside en proporcionar una chapa de acero para recipientes, que tenga una adhesión de la película, una resistencia a las manchas de sulfuro, soldabilidad, una resistencia a la corrosión y una adhesión de la laca excelentes, así como también, un método para producir una chapa de acero para recipientes.

5 Medios para resolver el problema

Para lograr el objeto resolviendo el problema anterior, la presente invención emplea los siguientes medios.

(1) Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una chapa de acero para recipientes que incluye: una chapa de acero; una capa recubierta en Ni, que se forma sobre al menos una superficie de la chapa de acero y una capa de tratamiento químico, que se forma sobre la capa recubierta en Ni. La capa recubierta en Ni contiene de 10 mg/m² a 1000 mg/m² de Ni, en función de una cantidad de Ni metálico, y la capa de tratamiento químico contiene de 5 mg/m² a 30 mg/m² de un compuesto Zr, en función de una cantidad de Zr metálico. La rugosidad promedio Ra [*average roughness*] de la superficie más externa de la capa de tratamiento químico obtenida con un microscopio con sonda de barrido es de 10 nm a 100 nm, y cuando el nivel de variación en un índice de amarillez medido en un punto de medición en la superficie más externa de la capa de tratamiento químico se define como ΔYI, representado por la ecuación (2), un promedio de valores absolutos de ΔYI obtenidos en una pluralidad de los puntos de medición incluidos en un área unitaria de la superficie más externa, es 5,0 o menos.

$$\Delta YI = YI - YI_0 \dots (2)$$

en la cual

YI: el índice de amarillez medido después de que la chapa de acero para recipientes se somete a un tratamiento de retorta, a una temperatura de 130°C, durante 5 horas.

YI₀: el índice de amarillez medido antes del tratamiento de retorta.

(2) En la chapa de acero para recipientes de acuerdo con el punto (1), la capa recubierta en Ni puede contener una aleación de Ni.

(3) En la chapa de acero para recipientes de acuerdo con el punto (1) o (2), la capa de tratamiento químico puede contener de 2 mg/m² a 20 mg/m² de un compuesto de fosfato, en función de una cantidad de P.

(4) En la chapa de acero para recipientes de acuerdo con el punto (1) o (2), la capa de tratamiento químico puede formarse realizando un tratamiento electrolítico catódico, en un líquido para tratamientos químicos que contiene un ion Zr y un ion F.

(5) En la chapa de acero para recipientes de acuerdo con el punto (3), la capa de tratamiento químico puede formarse realizando un tratamiento electrolítico catódico en una solución que contiene un ion Zr, un ion F y un ion fosfato.

(6) Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una chapa de acero para recipientes que incluye: una etapa para el recubrimiento con Ni, para formar una capa recubierta en Ni que contiene de 10 mg/m² a 1000 mg/m² de Ni, en función de una cantidad de Ni metálico, sobre al menos una superficie de una chapa de acero; una etapa para el tratamiento electrolítico catódico, que consiste en formar una capa de tratamiento químico sobre una superficie de la capa recubierta en Ni, usando un líquido para tratamientos químicos que contiene al menos un ion Zr y un ion F, para lo que se realiza un primer tratamiento electrolítico catódico, en el que la temperatura del líquido para tratamientos químicos es de 10°C a 40°C, y un segundo tratamiento electrolítico catódico, en el que la temperatura del líquido para tratamientos químicos es de 45°C a 60°C; y una etapa para el tratamiento por lavado, que consiste en realizar un tratamiento por lavado usando agua de lavado a una temperatura mínima de 40 °C o más, durante 0,5 segundos o más.

(7) El método para producir una chapa de acero para recipientes de acuerdo con el punto (6) puede incluir una etapa para el tratamiento térmico por aleación, que consiste en alear al menos una parte de la capa recubierta en Ni después de la etapa de recubrimiento con Ni.

(8) En el método para producir una chapa de acero para recipientes de acuerdo con el punto (6) o (7), el líquido para tratamientos químicos puede contener un ion fosfato, un ion nitrato o un ion amonio, al menos uno de ellos.

Efectos de la invención

De acuerdo con los aspectos, es posible proporcionar una chapa de acero para recipientes con una adhesión de la película, una resistencia a las manchas de sulfuro, una soldabilidad, una resistencia a la corrosión y una adhesión de la laca excelentes y un método para producir una chapa de acero para recipientes.

50

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista que muestra una configuración de una chapa de acero para recipientes, según la presente invención.

5 La figura 2 es un diagrama de flujo que muestra un ejemplo de un método para producir una chapa de acero para recipientes, de acuerdo con la presente invención.

Realizaciones de la invención

Los inventores han estudiado intensamente las aplicaciones de una capa de tratamiento químico que contiene un compuesto Zr, como una nueva capa de película que reemplaza una capa de película de cromato.

10 Como resultado, con respecto a una capa de tratamiento químico que contiene un compuesto de Zr o una capa de tratamiento químico que contiene, asimismo, un compuesto de fosfato, además de un compuesto de Zr, se encontró que puede obtenerse una excelente adhesión de la película, resistencia a las manchas de sulfuro, soldabilidad, resistencia a la corrosión y adhesión de la laca, equivalentes o superiores a las que exhibe la capa de película de cromato en la técnica relacionada, definiendo las propiedades de la superficie de una capa de tratamiento químico que se forma en una chapa de acero y definiendo una diferencia (valor ΔYI) entre las variaciones en índice de amarillez (valor YI) después de realizar un tratamiento de retorta en condiciones específicas, y la presente invención se ha completado.

A continuación, se describirán en detalle realizaciones adecuadas de la presente invención.

20 Se describirá de un modo pormenorizado un método para formar una capa de tratamiento químico que contiene un compuesto de Zr en una chapa de acero, en el que una capa recubierta en Ni se forma realizando un tratamiento electrolítico catódico a baja temperatura y luego a alta temperatura, usando una solución que contiene un ion Zr y un ion F (un líquido para tratamientos químicos). Además, se describirá en detalle una chapa de acero para recipientes, en la que se define la rugosidad superficial de la capa de tratamiento químico y el nivel de variación (valor ΔYI) en el índice de amarillez (valor YI) después de un tratamiento de retorta en condiciones específicas.

25 La figura 1 es una vista que muestra una configuración de una chapa de acero 1, para un recipiente de acuerdo con una primera realización de la presente invención.

La chapa de acero para recipientes 1 tiene una chapa de acero 2, una capa recubierta en Ni 3, que se forma sobre la chapa de acero 2, y una capa de tratamiento químico 4, que se forma sobre la capa recubierta en Ni 3.

30 La chapa de acero 2 usada en la realización no tiene limitaciones particulares, y se puede usar una chapa de acero que suele emplearse como material para recipientes. El método para producir la chapa de acero y el material de la misma carecen de limitaciones particulares, y la chapa de acero puede producirse a través de un proceso de producción típico, tales como fabricación de palanquillas, laminado en caliente, decapado, laminado en frío, recocido y templado por laminación en frío.

La chapa de acero para recipientes 1 tiene la capa recubierta en Ni 3, en la chapa de acero 2.

35 El contenido de Ni en la capa recubierta en Ni 3 es de 10 mg/m² a 1000 mg/m², en función de una cantidad de Ni metálico.

El Ni tiene una adhesión de la laca, una adhesión de la película, una resistencia a la corrosión y una soldabilidad excelentes. Sin embargo, para exhibir estos efectos, la cantidad de Ni requerida es de 10 mg/m² o más, en función de la cantidad de Ni metálico.

40 A medida que aumenta la cantidad de Ni metálico, los efectos mejoran. Sin embargo, en el caso de que la cantidad de Ni metálico sea superior a 1000 mg/m², los efectos se saturan. Por lo tanto, desde el punto de vista económico, el contenido de Ni se establece en 1000 mg/m² o menos, en función de la cantidad de Ni metálico.

Un contenido preferible de Ni en la capa recubierta en Ni 3 es de 10 mg/m² o más y de 800 mg/m² o menos, en función de la cantidad de Ni metálico.

45 La cantidad de Ni metálico en la capa recubierta en Ni 3 puede medirse, por ejemplo, mediante un método de fluorescencia de rayos X. En este caso, usando una muestra de un grado de adhesión de Ni cuya cantidad de Ni metálico se conoce, la curva de calibración con respecto a la cantidad de Ni metálico se especifica de antemano, y la cantidad de Ni metálico se especifica relativamente usando la curva de calibración.

50 La capa recubierta en Ni 3 puede formarse sobre ambas superficies de la chapa de acero 2 o puede formarse sobre una sola superficie de la chapa de acero 2, desde el punto de vista de la reducción de costes de producción o similares. En el caso de que la chapa de acero 2 sobre la cual se forma la capa recubierta en Ni 3 en una sola superficie de la chapa de acero 2 se someta a la fabricación de latas, por ejemplo, es preferible que la chapa de acero se procese de manera tal que la superficie sobre la cual se forma la capa recubierta en Ni 3 se convierta en la superficie interior de

un recipiente.

Después de que se forma la capa recubierta en Ni 3, la capa recubierta en Ni 3 citada puede someterse a un tratamiento térmico por aleación. Mediante el tratamiento térmico por aleación, se alea al menos una parte de la capa recubierta en Ni 3 y se forma una capa recubierta en aleación de Ni que contiene una aleación de Fe-Ni sobre la chapa de acero 2. La capa recubierta en aleación de Ni puede contener Ni que no esté parcialmente aleado.

En el caso de usar la chapa de acero como chapa de acero para recipientes, en un estado en el que la superficie sea la capa recubierta en Ni 3, aunque se adhiera una película a la superficie de metal o se aplique una laca, el azufre contenido en bebidas o alimentos se unirá a Ni y se formará NiS negro o similar.

Además, por ejemplo, en el caso de utilizar la chapa de acero como lámina original, el Fe se expone en una porción deficiente en recubrimiento con Ni. En este caso, el azufre se une al Fe y, por lo tanto, se forman FeS negro, Fe₂S₃ y Fe₂S.

Para reducir estos fenómenos de ennegrecimiento, la chapa de acero para recipientes 1 tiene la capa de tratamiento químico 4 sobre la capa recubierta en Ni 3.

Entre la superficie de la capa de tratamiento químico 4, se describirá la rugosidad de la superficie a la que se adhiere la película (superficie más externa).

La adhesión de la película incluye adhesión mecánica (efecto de anclaje y similares), adhesión química (unión primaria y fuerza de atracción interatómica y similares) y adhesión física (unión secundaria y fuerza de atracción intermolecular y similares). En la realización, entre estos, como resultado de prestar especial atención a la adhesión mecánica, se define la rugosidad superficial de la superficie de la capa de tratamiento químico 4 (área superficial específica). Al aumentar la rugosidad de la superficie (área superficial específica), se incrementa la adhesión mecánica (efecto de anclaje y similares) y aumenta el área adherible de la película. Por lo tanto, se considera que el efecto de aumentar el área adherible se exhibe en la adhesión química (unión primaria y fuerza de atracción interatómica y similares) y la adhesión física (unión secundaria y fuerza de atracción intermolecular y similares).

En la realización, es necesario que el grado de adhesión de Zr de la capa de tratamiento químico 4 sea de 5 mg/m² a 30 mg/m², en función de una cantidad de Zr metálico.

En el caso de que el grado de adhesión de Zr sea inferior a 5 mg/m², la rugosidad de la superficie que se describirá más adelante no se puede obtener de manera estable y, por lo tanto, no se prefiere. Por otro lado, en el caso de que el grado de adhesión de Zr sea superior a 30 mg/m², aunque la rugosidad de la superficie que se describirá más adelante se puede obtener de manera estable, la soldabilidad en el momento de la formación de latas de 3 piezas no es suficiente. Por lo tanto, tampoco se prefiere.

El grado de adhesión de Zr de la capa de tratamiento químico 4 es, con mayor preferencia, de 6 mg/m² a 15 mg/m² e incluso con mayor preferencia, de 8 mg/m² a 13 mg/m², en función de la cantidad de Zr metálico.

Aquí, el grado de adhesión de Zr en la capa de tratamiento químico 4 se puede medir, por ejemplo, mediante un método de fluorescencia de rayos X. En este caso, usando una muestra de un grado de adhesión de Zr cuya cantidad de Zr se conoce en la capa recubierta en Ni 3, la curva de calibración con respecto a la cantidad de Zr se especifica de antemano, y el grado de adhesión de Zr se especifica relativamente usando la curva de calibración.

Se requiere que la rugosidad promedio (Ra) de una porción plana cuadrada de 5 µm en 20 puntos arbitrarios por 1 m² sea de 10 nm o más y de 100 nm o menos en la superficie más externa de la capa de tratamiento químico 4.

En el caso de que la rugosidad promedio sea inferior a 10 nm, aunque se puede asegurar la adhesión primaria de la película, la adhesión de la película (adhesión secundaria) después del procesamiento —por ejemplo, la fabricación de latas y el procesamiento final— esto no se puede asegurar de manera estable, en algunos casos. Por lo tanto, no resulta una instancia preferida. Además, si la rugosidad promedio excede los 100 nm, se dificulta establecer el nivel de adhesión de Zr de la capa de tratamiento químico en un intervalo de 4 a 5 mg/m² a 30 mg/m², se exhibe un aspecto externo defectuoso y el efecto de adhesión de la película se satura. Por lo tanto, esto no es preferible.

En el caso de que el espesor de la película en sí sea inferior a 5 µm, en algunos casos, las propiedades superficiales de la película unida a la superficie del recipiente se ven afectadas por la película y, por lo tanto, esto no es preferible. El espesor de la película a usar se ubica, preferiblemente, en un intervalo de 5 µm a 80 µm, con mayor preferencia, en un intervalo de 10 µm a 60 µm, e incluso con mayor preferencia, en un intervalo de 15 µm a 45 µm.

Para el método para medir la rugosidad promedio (Ra), se puede usar un dispositivo que pueda medir la rugosidad promedio (Ra) en el orden de los nm. Por ejemplo, se puede usar un dispositivo de medición de formas, como un microscopio de sonda de barrido (SPM, *scanning probe microscope*) tipificado por un microscopio de efecto túnel (STM, *scanning tunneling microscope*) o un microscopio de fuerza atómica (AFM, *atomic force microscope*).

Se describirá el método en el que se mide la rugosidad promedio (Ra) de la porción plana cuadrada de 5 µm en 20 puntos arbitrarios por 1 m² en la superficie más externa de la capa de tratamiento químico 4, usando el microscopio

de sonda de barrido.

Los 20 puntos arbitrarios por 1 m² significan "20 puntos arbitrarios en una sola superficie en la porción de la superficie más externa de la capa de tratamiento químico 4", y esto consiste en medir 40 puntos en ambas superficies. Es preferible que los puntos de medición se establezcan con una separación entre sí de 10 cm como mínimo.

- 5 Específicamente, en el caso de una chapa grande, que tenga una dimensión de 1 m × 1 m, es preferible tomar muestras de los puntos de medición, y que se muestreen los puntos separados entre sí por 10 cm o más para realizar la medición.

El área de barrido o exploración en las condiciones de medición para cada punto es preferiblemente de 5 μm × 5 μm. Además, las principales condiciones de medición, tales como el número de puntos de datos, pueden estar de acuerdo con las condiciones de medición de la tabla 1.

10

La definición de rugosidad promedio (Ra) se describe en la norma internacional ISO 4287, es una altura aritmética promedio de las curvas de rugosidad y se define como un promedio de las desviaciones de los valores absolutos respecto de la línea promedio. La rugosidad promedio se puede calcular de acuerdo con la misma definición.

Tabla 1

| | | |
|---|---------------------------|--|
| Ménsula usada | Fabricante | NCH-10T, fabricado por Nano World AG (para medición en modo golpeteo (sin contacto)) |
| | Material | Silicio cristalino individual n+ (conductividad: 0,01 Ωcm a 0,02 Ωcm) |
| | Constante elástica | 39 N/m |
| | Frecuencia de resonancia | 326 kHz |
| | Espesor de la ménsula | 4,01 μm |
| | Ancho de la ménsula | 32 μm |
| | Largo de la sonda | 127 μm |
| Principales condiciones de medición | Tipo de máquina empleada | Nano Scope III (fabricado por Veeco Instruments Inc.) |
| | Modo de medición | Modo golpeteo (sin contacto) |
| | Imagen de medición | Imagen despereja |
| | Área de exploración | 5 μm × 5 μm |
| | Número de puntos de datos | 512 × 512 |
| | Velocidad de exploración | 0,8 Hz a 1,0 Hz |
| Configuración de excitación de la ménsula | Frecuencia | 290 kHz a 310 kHz |
| | Voltaje de excitación | 50 mV a 90 mV |

15

En el caso de la medición usando el microscopio de sonda de barrido, la rugosidad de la capa de tratamiento químico 4 se ve afectada por la rugosidad de la capa recubierta en Ni 3 o similar, que en algunos casos está debajo de la capa de tratamiento químico 4. La rugosidad promedio en la realización se refiere a la rugosidad de la superficie más externa de la capa de tratamiento químico 4, incluido el efecto de la rugosidad de la capa recubierta en Ni 3 o similar. Además, en el caso de que la superficie de medición sea curva, es preferible que la superficie se corrija de un modo adecuado para que sea plana. Además, con respecto a la porción curva fuera del intervalo de corrección, es preferible medir otra porción.

20

En la realización, se requiere que el promedio de los valores absolutos de las diferencias (valor ΔYI) entre las variaciones en los índices de amarillez (valores YI), a 20 puntos arbitrarios por 1 m², después de realizar el tratamiento de retorta a 130°C durante 5 horas, esté dentro de 5,0.

25

Primero, el tratamiento de retorta en la realización significa que la chapa de acero para recipientes 1 que tiene la capa recubierta en Ni 3 y la capa de tratamiento químico 4, según la realización, se trata usando un dispositivo (esterilizador

por vapor a alta presión) para un tratamiento de esterilización (esterilización en autoclave, esterilización por vapor a alta presión), mediante vapor saturado, a alta temperatura y alta presión.

5 Es posible aplicar un aceite que generalmente se aplica a la superficie de la chapa de acero para recipientes con propósitos anticorrosivos, tales como DOS (bis (2-etilhexil) sebacato) o ATBC (ácido 2-(acetiloxi)-1,2,3-propantricarboxílico tributílico), a la superficie de la chapa de acero para recipientes 1.

10 En el tratamiento de retorta, se mantiene un estado en el que la temperatura en el dispositivo es de 130°C, durante 5 horas. El tiempo de tratamiento de 5 horas no incluye el tiempo de aumento de temperatura y el tiempo de disminución de temperatura. Dado que se considera que el tiempo de aumento de la temperatura y el tiempo de disminución de la temperatura varían según el dispositivo, es preferible que las condiciones coincidan en un intervalo de ± 20 minutos.

La diferencia (valor ΔYI) entre las variaciones en el índice de amarillez (valor YI) significa una diferencia entre el valor YI de la chapa de acero para recipientes 1 y el valor YI obtenido al realizar un tratamiento de retorta a 130°C durante 5 horas, en la chapa de acero para recipientes 1 sobre la cual se realizó previamente el tratamiento superficial.

15 El índice de amarillez (valor YI) es un grado de decoloración del matiz en la dirección del amarillo, desde incoloro o blanco, y en el caso de que el matiz se decolore en la dirección del amarillo, desde incoloro o blanco, el índice de amarillez se expresa como una cantidad positiva. El caso en el que el índice de amarillez se exprese como un valor negativo muestra que el matiz está decolorado en la dirección del azul. El índice de amarillez se calcula obteniendo valores de triestímulo X, Y y Z, usando un medidor de diferencia de color de medición de blanco, y sustituyendo estos valores en la ecuación (1).

20
$$\text{Valor } YI = 100(1,28X - 1,062Z)/Y \dots (1)$$

El índice de amarillez (valor YI) es un valor obtenido al digitalizar los valores de triestímulo de color (sensibilidad de percepción de rojo, azul y amarillo que el ojo humano puede detectar), y dado que el valor YI exhibe un valor más alto en el lado positivo, es más factible que la chapa de acero presente una tonalidad amarilla, y dado que el valor YI exhibe un valor más alto en el lado negativo, es más probable que la chapa de acero presente una tonalidad blanca azulada.

25 Como se describió anteriormente, la diferencia (valor ΔYI) entre las variaciones en el índice de amarillez (valor YI) significa una diferencia entre el valor YI de la chapa de acero para recipientes 1 y el valor YI obtenido al realizar un tratamiento de retorta a 130°C durante 5 horas en la chapa de acero para recipientes 1, en la que previamente se llevó a cabo el tratamiento superficial. Es decir, la ecuación (2) calcula una diferencia (valor ΔYI) entre las variaciones en el índice de amarillez (valor YI).

30
$$\Delta YI = YI - YI_0 \dots (2)$$

en la cual:

YI : el índice de amarillez medido después de que la chapa de acero para recipientes se somete a un tratamiento de retorta, a una temperatura de 130°C durante 5 horas;

35 YI_0 : el índice de amarillez medido antes del tratamiento de retorta.

Por consiguiente, el caso en el que el nivel de variación ΔYI del índice de amarillez es una cantidad positiva muestra que el índice de amarillez de la chapa de acero para recipientes 1 aumenta con el tratamiento de retorta. Por otro lado, el caso en el que el nivel de variación ΔYI del índice de amarillez es una cantidad negativa muestra que el índice de amarillez de la chapa de acero para recipientes 1 se reduce por el tratamiento de retorta, y la chapa de acero para recipientes 1 presenta una tonalidad blanca azulada.

Visualmente, la capa recubierta en Ni 3 presenta una tonalidad amarilla, y el valor YI tiene un valor positivo. Al formar la capa de tratamiento químico 4 sobre la capa recubierta en Ni 3, el valor YI tiene un valor positivo más alto en muchos casos. Esto se debe a que la capa de tratamiento químico 4 en sí es de color blanco a amarillo claro.

45 Además, a medida que aumenta la cantidad de Zr en la capa de tratamiento químico 4, el valor YI tiende a tener un valor positivo más alto. Esto se debe a que, como se describió anteriormente, la capa de tratamiento químico 4 en sí misma es de blanca a amarilla clara, y al contener Zr, se enfatiza el grado de tono del amarillo claro.

Por otro lado, al formar la capa de tratamiento químico 4 sobre la capa recubierta en Ni 3 y realizar un tratamiento de retorta a una temperatura de 130°C durante 5 horas, el valor ΔYI a menudo tiene un valor positivo en muchos casos. Sin embargo, el valor ΔYI varía según el caso y, a veces, puede ser un valor negativo. Aunque se describe más adelante, en el caso en que el valor ΔYI sea positivo o el valor ΔYI sea negativo, existe una correlación entre la magnitud del valor ΔYI (es decir, el grado de variación del índice de amarillez) y la resistencia a las manchas de sulfuro. Por lo tanto, en la realización, el valor absoluto del valor ΔYI se usa como índice para la resistencia a las manchas de sulfuro.

- 5 La medición del índice de amarillez (valor YI) en la realización se realiza usando un colorímetro espectral de acuerdo con la condición c de la norma JIS Z-8722. Para el método de medición del índice de amarillez (valor YI), se realiza la medición SCI (incluida la luz de reflexión regular) que apenas se ve afectada por las propiedades de la superficie. Para las condiciones de medición del índice de amarillez (valor YI), la medición debe realizarse en condiciones predeterminadas que incluyen la fuente de luz, la humedad, la temperatura y similares.
- 10 En la realización, el valor ΔYI , que es el nivel de variación en el índice de amarillez (valor YI), se usa como un índice para indicar el grado de recubrimiento de la capa recubierta en Ni 3 y la capa de tratamiento químico 4. En el caso donde la capa recubierta en Ni 3 o la capa de tratamiento químico 4 sea defectuosa, el valor ΔYI , que es el nivel de variación en el índice de amarillez (valor YI), tiene un valor alto. Por otro lado, en el caso de que la capa recubierta en Ni 3 o la capa de tratamiento químico 4 no sea defectuosa, el valor ΔYI , que es el nivel de variación en el índice de amarillez (valor YI), tiene un valor bajo.
- 15 Los ejemplos del caso en el que la capa recubierta en Ni 3 o la capa de tratamiento químico 4 es defectuosa incluyen la instancia en la que la capa de tratamiento químico 4 se forma de manera despareja, debido a un defecto finamente poroso, y la instancia en la que la capa recubierta en Ni 3 se oxida por el tratamiento de retorta.
- 20 En cada punto de medición, el valor absoluto del valor ΔYI se especifica mediante el método anterior y todos los "valores absolutos de los valores ΔYI " obtenidos se promedian por el número de puntos de medición. En la realización, este valor se establece en el promedio de los valores absolutos de las diferencias (valores ΔYI) de las variaciones en el índice de amarillez (valor YI), a 20 puntos arbitrarios por 1 m², después de realizar un tratamiento de retorta a 130°C o menos por 5 horas.
- 25 En el caso donde el promedio de los valores absolutos de los valores de ΔYI está dentro de 5,0, se forman una capa recubierta en Ni y una capa de tratamiento químico 4 densas y uniformes.
- En el caso en el que el promedio de los valores absolutos de los valores de ΔYI es superior a 5,0, no se forman una capa recubierta en Ni y/o una capa de tratamiento químico 4 densas y uniformes.
- 30 Por lo tanto, el promedio de los valores absolutos de los valores de ΔYI es de 5,0 o menos. El promedio de los valores absolutos de los valores de ΔYI es, preferiblemente, de 3,0 o menos, con mayor preferencia, de 1,0 o menos, e incluso con mayor preferencia, de 0,5 o menos.
- Los inventores han descubierto que los valores absolutos de los valores de ΔYI antes y después del tratamiento de retorta representan el grado de recubrimiento de la capa de tratamiento químico 4, y existe una correlación entre la resistencia a las manchas de sulfuro y el valor de ΔYI . Es decir, en el caso donde el promedio de los valores absolutos de los valores de ΔYI es un valor alto, la chapa de acero para recipientes 1 no tiene una resistencia a las manchas de sulfuro excelente, y en el caso donde el promedio de los valores absolutos de los valores de ΔYI es un valor bajo, la chapa de acero para recipientes 1 tiene una excelente resistencia a las manchas de sulfuro.
- 35 En el tratamiento de retorta, dado que una molécula de agua o una molécula de oxígeno ingresa a la capa de tratamiento químico 4 desde una porción con un bajo grado de recubrimiento, un metal —tal como el Ni en la capa recubierta en Ni 3, que está debajo de la capa de tratamiento químico 4, además de hierro en la chapa de acero 2— se oxida. Es decir, el estado de oxidación del metal, tal como el Ni y el hierro por el tratamiento de retorta, se ve afectado por el grado de recubrimiento de la capa recubierta en Ni 3 y la capa de tratamiento químico 4.
- 40 Por otro lado, el valor ΔYI representa el nivel de variación en el índice de amarillez de la chapa de acero para recipientes 1. Aquí, el índice de amarillez de la chapa de acero para recipientes 1 se ve afectado por el estado de oxidación del metal, como el Ni y el hierro, y el contenido de Zr de la capa de tratamiento químico 4.
- Por lo tanto, se considera que el promedio de los valores absolutos de los valores de ΔYI representa el grado de recubrimiento de la capa de tratamiento químico 4 (el grado de uniformidad y densidad).
- 45 Por otro lado, dado que una molécula de sulfuro de hidrógeno, un ion tiol o una molécula de azufre ingresa a la capa de tratamiento químico 4 desde una porción con un bajo grado de recubrimiento (el grado de uniformidad y densidad), el metal —tal como el Ni en la capa recubierta en Ni 3, que está debajo de la capa de tratamiento químico 4, además del hierro en la chapa de acero 2— se sulfura. Como resultado, se forma un sulfuro metálico que produce la mancha de sulfuro. Es decir, la resistencia a las manchas de sulfuro se ve afectada por el grado de recubrimiento (el grado de uniformidad y densidad) de la capa recubierta en Ni 3 y la capa de tratamiento químico 4.
- 50 Por las razones antes expuestas, se considera que el valor de ΔYI , que representa el nivel de variación en el índice de amarillez de la chapa de acero para recipientes 1, y la resistencia a las manchas de sulfuro tienen una correlación.
- Los inventores han considerado que, dado que la chapa de acero para recipientes 1 tiene una excelente adhesión de la película y una excelente resistencia a las manchas de sulfuro, se requiere formar dos capas que tengan diferentes funciones para la capa de tratamiento químico 4.
- Según el hallazgo, la capa de tratamiento químico 4 tiene una capa uniforme y densa sobre la capa recubierta en Ni

3, para dificultar en gran medida la penetración de una molécula extraña, como una molécula de agua o una molécula de sulfuro de hidrógeno, en la capa desde la superficie, y tiene una capa con alta rugosidad en la capa uniforme y densa, para asegurar la adhesión de la película.

5 En la memoria descriptiva, la primera capa uniforme y densa se denomina primera capa de tratamiento químico y la última capa con alta rugosidad se denomina segunda capa de tratamiento químico.

10 En la realización, la capa de tratamiento químico 4 se forma para asegurar la resistencia a las manchas de sulfuro, la resistencia a la corrosión y la adhesión de la película. Se considera que el compuesto de Zr contenido en la capa de tratamiento químico 4 es un óxido hidratado de Zr, constituido por un óxido de Zr y un hidróxido de Zr. En el caso donde el líquido para tratamientos químicos contenga, además, un ion fosfato, se considera que el compuesto de Zr contenido en la capa de tratamiento químico 4 es un compuesto de óxido-fosfato hidratado con Zr. Estos compuestos de Zr tienen una resistencia a las manchas de sulfuro, una resistencia a la corrosión y una adhesión de la película excelentes.

15 Por consiguiente, en el caso en que aumente la cantidad del compuesto Zr en la capa de tratamiento químico 4, la resistencia a las manchas de sulfuro, la resistencia a la corrosión y la adhesión de la película mejoran. En el caso donde la cantidad del compuesto Zr en la capa de tratamiento químico 4 sea de 4 mg/m² o más, en función de la cantidad de Zr metálico, se exhiben los efectos.

La cantidad del compuesto Zr en la primera capa de tratamiento químico es preferiblemente de 4 mg/m² o más, con mayor preferencia, de 6 mg/m² o más, e incluso con mayor preferencia, de 8 mg/m² o más, en función de la cantidad de Zr metálico.

20 La cantidad del compuesto Zr en la segunda capa de tratamiento químico es preferiblemente de 1 mg/m² o más, con mayor preferencia, de 3 mg/m² o más, e incluso con mayor preferencia, de 6 mg/m² o más, en función de la cantidad de Zr metálico.

25 A medida que aumenta la cantidad del compuesto Zr, mejoran la resistencia a las manchas de sulfuro, la resistencia a la corrosión y la adhesión de la película. Sin embargo, en el caso en que la cantidad total del compuesto Zr contenida en la primera capa de tratamiento químico y la segunda capa de tratamiento químico sea superior a 30 mg/m², en función de la cantidad de Zr metálico, el espesor de la capa de tratamiento químico 4 se incrementa excesivamente y la adhesión de la capa de tratamiento químico 4 en sí se deteriora. Además, dado que la resistencia eléctrica de la capa de tratamiento químico 4 aumenta, la soldabilidad se deteriora.

30 Por otro lado, en el caso de que la cantidad total del compuesto Zr contenido en la primera capa de tratamiento químico y la segunda capa de tratamiento químico sea superior a 30 mg/m², en función de la cantidad de Zr metálico, en algunos casos precipita un compuesto Zr en polvo sobre la superficie.

Por consiguiente, la cantidad del compuesto Zr en la primera capa de tratamiento químico es, con preferencia, de 20 mg/m² o menos, con mayor preferencia, de 15 mg/m² o menos, e incluso con mayor preferencia, de 10 mg/m² o menos, en función de la cantidad de Zr metálico .

35 Además, la cantidad del compuesto Zr en la segunda capa de tratamiento químico es preferiblemente de 10 mg/m² o menos, con mayor preferencia, de 8 mg/m² o menos, y aún con mayor preferencia, de 5 mg/m² o menos, en función de la cantidad de Zr metálico.

En consideración de la descripción anterior, la cantidad total del compuesto Zr contenido en la capa de tratamiento químico 4 se establece en 5 mg/m² a 30 mg/m², en función de la cantidad de Zr metálico.

40 En el caso en que se incremente la cantidad del compuesto de fosfato en la capa de tratamiento químico 4, tal como un compuesto de fosfato de Zr, se exhiben, además, una resistencia a las manchas de sulfuro, una resistencia a la corrosión y una adhesión de la película excelentes. Sin embargo, el efecto puede reconocerse en el caso donde la cantidad del compuesto de fosfato sea de 0,5 mg/m² o más, en función de la cantidad de P, y el efecto puede reconocerse aparentemente en el caso donde la cantidad del compuesto de fosfato sea de 2 mg/m² o más, en función de la cantidad de P.

45 Por consiguiente, la cantidad del compuesto de fosfato en la primera capa de tratamiento químico, tal como un compuesto de fosfato de Zr es, preferiblemente, de 2 mg/m² o más, con mayor preferencia, de 3 mg/m² o más, e incluso con mayor preferencia, de 4 mg/m² o más, en función de la cantidad de P.

50 Además, la cantidad del compuesto de fosfato en la segunda capa de tratamiento químico, tal como un compuesto de fosfato de Zr es, preferiblemente, de 0,5 mg/m² o más, con mayor preferencia, de 1,5 mg/m² o más, e incluso con mayor preferencia, de 3 mg/m² o más, en función de la cantidad de P.

Por otro lado, en el caso en que se incremente la cantidad del compuesto de fosfato, tal como un compuesto de fosfato de Zr, la resistencia a las manchas de sulfuro, la resistencia a la corrosión y la adhesión de la película, mejoran. Sin embargo, en el caso en el que la cantidad de compuesto de fosfato en la capa de tratamiento químico 4, tal como un

compuesto de fosfato de Zr, sea superior a 20 mg/m², en función de la cantidad de P, el compuesto de fosfato, tal como un compuesto de fosfato de Zr, se engrosa en exceso. Por ende, la adhesión del propio compuesto de fosfato se deteriora y aumenta la resistencia eléctrica de la capa de tratamiento químico 4, lo que afecta negativamente la soldabilidad. Además, en algunos casos, un compuesto de Zr-P en polvo precipita en la superficie.

- 5 Por consiguiente, la cantidad del compuesto de fosfato en la primera capa de tratamiento químico —tal como un compuesto de fosfato de Zr— es, preferiblemente, de 15 mg/m² o menos, con mayor preferencia, de 10 mg/m² o menos, e incluso con mayor preferencia, de 8 mg/m² o menos, en función de la cantidad de P.

Además, la cantidad del compuesto de fosfato en la segunda capa de tratamiento químico, tal como un compuesto de fosfato de Zr es, preferiblemente, de 8 mg/m² o menos, con mayor preferencia, de 5 mg/m² o menos, e incluso con mayor preferencia, de 3 mg/m² o menos, en función de la cantidad de P.

10 Como se describió con anterioridad, la cantidad total del compuesto de fosfato contenido en la primera capa de tratamiento químico y la segunda capa de tratamiento químico, tal como un compuesto de fosfato de Zr, se establece preferiblemente en un intervalo de 2 mg/m² a 20 mg/m², en función de la cantidad de P. La cantidad del compuesto de fosfato, tal como un compuesto de fosfato de Zr es, con mayor preferencia, de 4 mg/m² a 15 mg/m², y la cantidad del compuesto de fosfato, tal como un compuesto de fosfato de Zr es, aún con mayor preferencia, de 2,5 mg/m² a 10 mg/m².

Aunque los detalles se describirán más adelante, es preferible que el líquido para tratamientos químicos no contenga una resina fenólica para formar establemente la capa de tratamiento químico 4. Por lo tanto, es preferible que la capa de tratamiento químico 4 no contenga una resina fenólica.

20 Las cantidades de Zr metálico y P contenidas en la capa de tratamiento químico 4 y la cantidad de Ni metálico contenida en la capa recubierta en Ni 3 en la realización se pueden medir, por ejemplo, mediante un método de análisis cuantitativo, tal como un método de fluorescencia de rayos X. En este caso, usando una muestra de un grado de adhesión del Ni, que se conoce la cantidad de Ni metálico, la curva de calibración con respecto a la cantidad de Ni metálico puede especificarse de antemano, y la cantidad de Ni metálico en la capa recubierta en Ni 3 puede especificarse relativamente utilizando la curva de calibración.

Además, utilizando una muestra de un grado de adhesión del Ni, cuya cantidad de Zr metálico se conozca, y una muestra de un grado de adhesión de Ni, cuya cantidad de P se conozca, la curva de calibración con respecto a la cantidad de Zr metálico y la curva de calibración con respecto a la cantidad de P pueden especificarse de antemano, y las cantidades de Zr metálico y P pueden especificarse relativamente usando las curvas de calibración.

30 A continuación, se describirá un método para producir la chapa de acero para recipientes 1 de acuerdo con la realización.

La figura 2 es un diagrama de flujo que muestra un ejemplo de un método para producir la chapa de acero para recipientes 1, de acuerdo con la realización.

35 En la realización, la capa recubierta en Ni 3 se forma sobre al menos una superficie de la chapa de acero 2 (etapa S1). El método para formar la capa recubierta en Ni 3 no tiene limitaciones particulares. Por ejemplo, se puede usar una técnica conocida, tal como un método de electrorrecubrimiento, un método de deposición al vacío o un método de sublimación catódica.

40 Además, como se describió anteriormente, después de que se forma la capa recubierta en Ni 3, la capa recubierta en Ni 3 puede someterse a un tratamiento térmico por aleación. Mediante el tratamiento térmico por aleación, se forma una capa recubierta en aleación de Ni que contiene una aleación de Fe-Ni sobre la chapa de acero 2. La capa recubierta en aleación de Ni puede contener Ni que no esté parcialmente aleado.

Como condiciones para el tratamiento térmico por aleación, por ejemplo, se realiza un tratamiento por calor en una atmósfera no oxidante de 3 % en volumen de hidrógeno y 97 % en volumen de nitrógeno, a 650°C a 850°C, durante un lapso de 20 segundos a 50 segundos.

45 Los ejemplos del método para formar la capa de tratamiento químico 4 incluyen un tratamiento de inmersión y un tratamiento electrolítico catódico.

50 El tratamiento de inmersión es un método para sumergir la chapa de acero 2 sobre la cual se forma la capa recubierta en Ni 3 en una solución ácida, obtenida disolviendo un ion Zr y un ion F (según se requiera, un ion fosfato). Sin embargo, dado que la capa de tratamiento químico 4 se forma al grabar el material base en el tratamiento de inmersión, la adhesión de la capa de tratamiento químico 4 no es uniforme. Además, dado que aumenta el tiempo requerido para formar la capa de tratamiento químico 4, este método es desventajoso, en lo que atañe a la producción industrial.

Por otro lado, en el tratamiento electrolítico catódico, la superficie de la capa de tratamiento químico 4 a formar se limpia por generación de hidrógeno en transferencia de carga forzada y en la interfaz entre la chapa de acero 2 y el líquido para tratamientos químicos. Además, en el tratamiento electrolítico catódico, el pH del líquido para tratamientos

químicos se eleva, promoviendo así la adhesión de la capa de tratamiento químico 4.

Por las razones anteriores, si se realiza el tratamiento electrolítico catódico sobre la chapa de acero 2 sobre la que se forma la capa recubierta en Ni 3, se puede formar una capa de tratamiento químico 4 uniforme.

5 En la realización, al llevar a cabo el tratamiento electrolítico catódico sobre la chapa de acero 2 sobre la cual se forma la capa recubierta en Ni 3, en el líquido para tratamientos químicos que contiene un ion Zr y un ion F, se forma una capa de tratamiento químico 4 que contiene un óxido de Zr. Si se implementa el tratamiento electrolítico catódico en el líquido para tratamientos químicos al que se le añade un fosfato, se forma una capa de tratamiento químico 4 que contiene un óxido de Zr y un compuesto de fosfato de Zr.

10 En el método para producir la chapa de acero para recipientes 1 de acuerdo con la realización, la capa de tratamiento químico 4 se forma por un tratamiento electrolítico catódico, usando al menos dos o más tanques de tratamiento electrolítico catódico. En el tratamiento electrolítico catódico, se realiza un primer tratamiento electrolítico catódico en el que la temperatura del líquido para tratamientos químicos se establece entre 10°C y 40°C (etapa S3) y luego un segundo tratamiento electrolítico catódico, en el que la temperatura del líquido para tratamientos químicos se ajusta a 45°C a 60°C (etapa S5).

15 A través del primer tratamiento electrolítico del primer cátodo, se forma una primera capa de tratamiento químico sobre la capa recubierta en Ni 3. A través del segundo tratamiento electrolítico del segundo cátodo, se forma una segunda capa de tratamiento químico sobre la primera capa de tratamiento químico.

20 Al realizar el primer tratamiento electrolítico catódico, en el que la temperatura del líquido para tratamientos químicos se establece entre 10°C y 40°C, se forma la primera capa densa de tratamiento químico, para asegurar la resistencia a las manchas de sulfuro y la resistencia a la corrosión.

Al realizar el segundo tratamiento electrolítico catódico, en el que la temperatura del líquido para tratamientos químicos se establece entre 45°C y 60°C, se forma la segunda capa de tratamiento químico, para asegurar principalmente la adhesión de la película y la adhesión de la laca.

25 Solo con el segundo tratamiento electrolítico catódico, se considera que se promueve de un modo efectivo la formación de la capa de tratamiento químico 4 que contiene un compuesto Zr; sin embargo, la densidad de la capa de tratamiento químico 4 no es suficiente, es decir, se obtiene una capa de tratamiento químico 4 que tiene un defecto finamente poroso. Por lo tanto, es en algunos casos, difícil garantizar la resistencia a las manchas de sulfuro y la resistencia a la corrosión.

La temperatura del líquido para tratamientos químicos en el primer tratamiento electrolítico catódico es de 10°C a 40°C.

30 En el caso de que la temperatura del líquido para tratamientos químicos sea inferior a 10°C, es necesario mejorar la capacidad de un dispositivo de enfriamiento. Incluso en el caso de que la temperatura del líquido para tratamientos químicos se reduzca a una temperatura inferior a 10 °C, la densidad de la capa de tratamiento químico 4 se satura y, por lo tanto, no se puede formar una capa de tratamiento químico 4 más densa. En el caso de que la temperatura del líquido para tratamientos químicos sea inferior a 10°C, la velocidad de formación de la capa de tratamiento químico 4 es baja. En el caso de que la temperatura del líquido para tratamientos químicos sea inferior a 10°C, la solubilidad de los componentes del líquido para tratamientos químicos disminuye y, por lo tanto, se forma materia insoluble. Por las razones anteriores, no es preferible que la temperatura del líquido para tratamientos químicos sea inferior a 10°C.

35 Por otro lado, en el caso de que la temperatura del líquido para tratamientos químicos sea superior a 40°C, no se puede formar una capa de tratamiento químico 4 más densa y es difícil asegurar la resistencia a las manchas de sulfuro y la resistencia a la corrosión. En consecuencia, es difícil exhibir la función de la primera capa de tratamiento químico anterior.

La temperatura del líquido para tratamientos químicos en el primer tratamiento electrolítico catódico varía, preferiblemente, de 20°C a 35°C.

La temperatura del líquido para tratamientos químicos en el segundo tratamiento electrolítico catódico es de 45°C a 60°C.

45 En el caso de que la temperatura del líquido para tratamientos químicos sea inferior a 45°C, es difícil asegurar la rugosidad de la superficie que se define en la realización.

50 Por otro lado, en el caso de que la temperatura del líquido para tratamientos químicos sea superior a 60°C, se puede asegurar la rugosidad de la superficie que se define en la realización. Sin embargo, la estabilidad del líquido para tratamientos químicos no se puede garantizar. En particular, en el caso de realizar de manera continua el tratamiento electrolítico catódico, un componente complejo F de Zr o similar se descompone gradualmente y se convierte en materia insoluble, y la materia insoluble se suspende en el líquido para tratamientos químicos. Por lo tanto, la materia insoluble se adhiere a la superficie de la capa de tratamiento químico 4 o similar, causando un efecto adverso.

La temperatura del líquido para tratamientos químicos en el segundo tratamiento electrolítico catódico varía, preferiblemente, de 45°C a 55°C.

- En el caso de que la velocidad de enhebrado de la chapa sea superior a 150 m/minuto, se requiere que la temperatura del líquido para tratamientos químicos en el segundo tratamiento electrolítico catódico se ajuste a una temperatura elevada, de 10°C, o superior a la temperatura del líquido para tratamientos químicos en el primer tratamiento electrolítico catódico. Esto se debe a que, por ejemplo, en algunos casos, a medida que aumenta la velocidad de enhebrado de la chapa, la temperatura del líquido para tratamientos químicos del segundo tanque de tratamiento electrolítico catódico se reduce por el líquido para tratamientos químicos del primer tanque de tratamiento electrolítico catódico que se adhiere al acero y que entra en el segundo tanque de tratamiento electrolítico catódico, y como resultado, se puede evitar que se forme efectivamente la segunda capa de tratamiento químico de la capa de tratamiento químico 4 de la presente invención.
- 5 Aunque la densidad de corriente varía según la estructura de un dispositivo de tratamiento electrolítico catódico o, en el caso de una chapa de acero larga, según la velocidad de enhebrado de la chapa, la densidad de corriente es, por ejemplo, de 0,1 A/dm² a 20 A/dm².
- En el método para producir la chapa de acero para recipientes 1 de la realización, es preferible usar al menos dos o más tanques de tratamiento electrolítico catódico. Esto se debe a que al menos un tanque funciona como un tanque de tratamiento electrolítico catódico para el primer tratamiento electrolítico catódico y al menos un tanque funciona como un tanque de tratamiento electrolítico catódico para el segundo tratamiento electrolítico catódico.
- 15 El tanque de tratamiento electrolítico catódico puede ser de tipo vertical u horizontal y no tiene limitaciones particulares, siempre que el tanque tenga una estructura capaz de realizar un tratamiento electrolítico catódico en las superficies delantera y trasera de la chapa de acero 2.
- 20 En la realización, como líquido para tratamientos químicos, se puede usar un líquido para tratamientos químicos conocido. Por ejemplo, como se describe en los documentos de patente 9 y 10, se puede usar el líquido para tratamientos químicos que contenga 100 ppm a 7500 ppm de iones Zr y 120 ppm a 4000 ppm de iones F.
- Además, como el líquido para tratamientos químicos que se utilizará en el tratamiento electrolítico catódico, puede utilizarse un líquido para tratamientos químicos que contenga 50 ppm a 5000 ppm de iones fosfato, 20.000 ppm o menos de iones nitrato, iones amonio y similares, además del Zr iones y iones F,.
- 25 El pH del líquido para tratamientos químicos varía preferiblemente en un intervalo de 3,0 a 4,5. El pH puede ajustarse apropiadamente de tal manera que, en el caso de un intento de bajar el pH, se agregue nitrato o similar y, en el caso de un intento de elevar el pH, se agregue amonio o similar.
- 30 Para asegurar una adhesión de la película, una resistencia a las manchas de sulfuro y una resistencia a la corrosión excelentes, es preferible que no solo se agregue un ion Zr y un ion F, sino también un ion fosfato.
- Se prefiere más incorporar un ion nitrato en el líquido para tratamientos químicos junto con un ion amonio. El tiempo de tratamiento para el tratamiento electrolítico catódico se puede acortar incorporando los iones anteriores en el líquido para tratamientos químicos. Además, al incorporar los iones anteriores en el líquido para tratamientos químicos, se puede promover la precipitación de la capa de tratamiento químico 4 que contiene un óxido de Zr y un compuesto de fosfato de Zr que contribuye a mejorar la resistencia a la corrosión y la adhesión de la película. Por lo tanto, la presencia de los iones anteriores en el líquido para tratamientos químicos es muy ventajosa, desde el punto de vista de la producción industrial.
- 35 En consecuencia, para la formación de la capa de tratamiento químico 4 de la realización, aunque se use el tratamiento electrolítico catódico, conviene más realizar el tratamiento electrolítico catódico usando el líquido para tratamientos químicos que contiene un ion nitrato y un ion amonio.
- 40 Cuando se forma una capa de película realizando un tratamiento electrolítico continuo, mediante el uso de un líquido para tratamientos químicos que contiene una sustancia orgánica, tal como una resina fenólica, en algunos casos, la sustancia orgánica se descompone en un ánodo o la sustancia orgánica, tal como una resina fenólica inevitablemente se insolubiliza por interacción con un ion metálico. Por lo tanto, es difícil mantener adecuadamente la concentración de la sustancia orgánica tal como una resina fenólica contenida en el líquido para tratamientos químicos.
- 45 Por la razón anterior, dado que existe el caso en el que no se puede formar una película que contenga una resina fenólica de manera estable, es conveniente por lo tanto que el líquido para tratamientos químicos no contenga una resina fenólica.
- 50 Como el líquido para tratamientos químicos contiene un ion F, el ion F se incluye en la capa de tratamiento químico 4 con el compuesto Zr. Aunque la adhesión primaria de la laca no se ve afectada por el ion F en la capa de tratamiento químico 4, la adhesión secundaria de la laca y la resistencia a la corrosión se deterioran debido al ion F. Esto se debe a que debido a la elución del ion F en la capa de tratamiento químico 4 en vapor y un líquido corrosivo; el ion F descompone la unión de la capa de tratamiento químico 4 y la capa de película orgánica, como una película y una laca, o corroe la chapa de acero 2.
- 55 Para reducir la cantidad de ion F en la capa de tratamiento químico 4, se realiza el segundo tratamiento electrolítico

catódico, y luego la chapa de acero para recipientes 1 se somete a un tratamiento por lavado (etapa S7). Los ejemplos del tratamiento por lavado incluyen un tratamiento de inmersión y un tratamiento de pulverización.

La cantidad de ion F en la capa de tratamiento químico 4 puede reducirse aumentando la temperatura del agua de lavado utilizada para el tratamiento por lavado y aumentando el tiempo de tratamiento para el tratamiento por lavado.

5 Para reducir la cantidad de ion F en la capa de tratamiento químico 4, se puede realizar un tratamiento de inmersión o un tratamiento de pulverización usando agua de lavado a 40°C o más, durante 0,5 segundos o más. En el caso de que la temperatura del agua de lavado sea inferior a 40°C o que el tiempo de tratamiento sea inferior a 0,5 segundos, no puede reducirse la cantidad de ion F en la capa de tratamiento químico 4 y no pueden exhibirse las propiedades anteriores.

10 En algunos casos, no solo el ion F, sino también el ion nitrato y el ion amonio en el líquido para tratamientos químicos también están contenidos en la capa de tratamiento químico 4, junto con el compuesto Zr. En el caso de reducir las cantidades de estos iones, se puede realizar un tratamiento por lavado usando el agua de lavado, mediante un tratamiento de inmersión o un tratamiento de pulverización.

15 En el caso de reducir las cantidades del ion nitrato y el ion amonio en la capa de tratamiento químico 4, las cantidades del ion nitrato y del ion amonio pueden reducirse aumentando la temperatura del agua de lavado o aumentando el tiempo de tratamiento.

Es preferible que el ion F, el ion nitrato y el ion amonio se eliminen de la capa de tratamiento químico 4 tanto como sea posible, mediante el tratamiento de inmersión o el tratamiento de pulverización. Sin embargo, no es posible eliminar estos iones por completo, y pueden permanecer inevitablemente.

20 **Ejemplos**

En lo sucesivo, se describirán ejemplos y ejemplos comparativos de la presente invención y los resultados de estos se mostrarán en la tabla 5. Los ejemplos que se muestran a continuación son meramente ejemplos ilustrativos de la chapa de acero para recipientes y el método para producir una chapa de acero para recipientes de acuerdo con la realización de la presente invención, y la chapa de acero para recipientes y el método para producir una chapa de

25 acero para recipientes de acuerdo con la realización de la presente invención no se limitan a los siguientes ejemplos.

Preparación de chapa de acero recubierta en Ni

(A1) Una chapa de acero que había sido sometida a recocido y templado por laminación en frío, se desengrasó y se decapó después de la laminación en frío; luego ambas superficies se recubrieron con Ni, usando un baño de Watt que tenía una composición de 75 g/l de hexahidrato de sulfato de níquel, 140 g/l de hexahidrato de cloruro de níquel y 40 g/l de ácido bórico, con un pH de 4, en condiciones que consistían en una temperatura de baño de 50°C y una densidad de corriente de 5 A/dm², para preparar una chapa de acero recubierta en Ni. El grado de adhesión se ajustó con el tiempo de electrólisis.

(A2) Ambas superficies de una chapa de acero laminada en frío se revistieron con Ni, usando un baño de Watt que tenía una composición de 240 g/l de sulfato de níquel, 45 g/l de cloruro de níquel y 30 g/l de ácido bórico, en condiciones a una temperatura de baño de 50°C y una densidad de corriente de 5 A/dm² y luego se realizó un tratamiento térmico por aleación, para formar una capa difusa de Ni. Además, las dos superficies se desengrasaron y decaparon para preparar una chapa de acero recubierta en Ni. El grado de adhesión se ajustó con el tiempo de electrólisis.

40 El grado de adhesión del Ni de recubrimiento de la chapa de acero recubierta en Ni obtenida se midió mediante un método de fluorescencia de rayos X. Con respecto a los puntos (A1) y (A2) anteriores, el valor mínimo, el valor óptimo y el valor máximo del grado de adhesión del Ni de recubrimiento son los que se muestran en la tabla 2 presentada a continuación, respectivamente.

Tabla 2

| | A1 | A2 |
|--|-------------|-------------|
| Cantidad de níquel metálico (mg/m ²) (valor mínimo, valor óptimo y valor máximo) | 10-550-1000 | 10-550-1000 |

45 **Formación de la capa de tratamiento químico**

La chapa de acero recubierta en Ni preparada por los métodos anteriores (A1) o (A2) se sumergió en un líquido para tratamientos químicos que contenía varios tipos de iones mostrados en la tabla 3, y se sometió a un tratamiento electrolítico catódico en las condiciones del cantidad de veces de energización y temperatura que se muestran en la tabla 4. El líquido para tratamientos químicos es un líquido de tratamiento, en el que el hexafluorozirconato de amonio (IV), fluoruro de hidrógeno, nitrato de amonio y fosfato se disolvieron en agua destilada, y su pH se ajustó a 3,5.

50

ES 2 785 603 T3

Tratamiento por lavado

La capa de tratamiento químico se formó mediante el tratamiento anterior, y luego la chapa de acero se sumergió en agua destilada a 20°C a 40°C, durante un lapso de 0,5 segundos a 5 segundos. Luego, la chapa de acero se sumergió en agua destilada a 80°C a 90°C, durante un lapso de 0,5 segundos a 3 segundos.

- 5 El grado de adhesión de Zr y el grado de adhesión de P se ajustaron regulando la densidad de corriente (0,5 A/dm² a 30 A/dm²) y el tiempo de electrólisis (de 0,5 segundos a 5 segundos).

Tabla 3

| Clases de iones (ppm) | B1 | B2 | B3 | B4 |
|-----------------------|------|------|------|------|
| Zr | 3000 | 1500 | 1400 | 1400 |
| PO ₄ | - | - | 950 | 950 |
| T-F | 4000 | 2000 | 2000 | 2000 |
| NO ₃ | - | 3000 | 1600 | 7000 |
| NH ₄ | - | 2000 | 1000 | 2500 |

Tabla 4

| Nivel | Etapa de recubrimiento con Ni | | Tratamiento térmico por aleación | Etapa para el tratamiento electrolítico catódico | | | | Observaciones | |
|-------|-------------------------------|--|----------------------------------|--|---|---|---|---------------|---|
| | Método de producción | Grado de adhesión del Ni de recubrimiento (mg/m ²) | | Líquido para tratamientos químicos | Primer tratamiento electrolítico catódico | | Segundo tratamiento electrolítico catódico | | |
| | | | | | Temperatura del Líquido para tratamientos químicos (°C) | Cantidad de veces de energización (veces) | Temperatura del Líquido para tratamientos químicos (°C) | | Cantidad de veces de energización (veces) |
| 1 | A1 | 550 | No realizado | B1 | 10 | 6 | 45 | 2 | Ejemplo |
| 2 | A1 | 550 | No realizado | B1 | 30 | 2 | 60 | 1 | Ejemplo |
| 3 | A1 | 550 | No realizado | B2 | 40 | 1 | 50 | 1 | Ejemplo |
| 4 | A1 | 550 | No realizado | B2 | 25 | 8 | 60 | 2 | Ejemplo |
| 5 | A1 | 600 | No realizado | B3 | 40 | 2 | 45 | 2 | Ejemplo |
| 6 | A1 | 980 | No realizado | B3 | 30 | 6 | 55 | 2 | Ejemplo |
| 7 | A1 | 500 | No realizado | B3 | 30 | 8 | 60 | 2 | Ejemplo |
| 8 | A1 | 500 | No realizado | B3 | 30 | 8 | 60 | 2 | Ejemplo |
| 9 | A1 | 500 | No realizado | B3 | 10 | 2 | 50 | 1 | Ejemplo |
| 10 | A1 | 12 | No realizado | B2 | 20 | 1 | 50 | 1 | Ejemplo |
| 11 | A2 | 980 | Realizado | B2 | 25 | 4 | 50 | 2 | Ejemplo |
| 12 | A2 | 300 | Realizado | B4 | 20 | 4 | 55 | 2 | Ejemplo |
| 13 | A2 | 600 | Realizado | B4 | 40 | 4 | 45 | 2 | Ejemplo |
| 14 | A2 | 300 | Realizado | B1 | 20 | 1 | 50 | 1 | Ejemplo |
| 15 | A2 | 500 | Realizado | B2 | 30 | 1 | 55 | 2 | Ejemplo |
| 16 | A1 | 1,500 | No realizado | B3 | 30 | 8 | 60 | 2 | Ejemplo de referencia |

| Nivel | Etapa de recubrimiento con Ni | | Tratamiento térmico por aleación | Etapa para el tratamiento electrolítico catódico | | | | Observaciones | |
|-------|-------------------------------|--|----------------------------------|--|---|--|---|---------------|---------------------|
| | Método de producción | Grado de adhesión del Ni de recubrimiento (mg/m ²) | | Líquido para tratamientos químicos | Primer tratamiento electrolítico catódico | Segundo tratamiento electrolítico catódico | Cantidad de veces de energización (veces) | | |
| 17 | A1 | 550 | No realizado | B3 | 25 | 2 | 25 | 2 | Ejemplo comparativo |
| 18 | A1 | 550 | No realizado | B3 | 50 | 2 | 50 | 2 | Ejemplo comparativo |
| 19 | A1 | 600 | No realizado | B3 | 40 | 1 | 65 | 1 | Ejemplo comparativo |
| 20 | A1 | 8 | No realizado | B3 | 35 | 1 | 60 | 1 | Ejemplo comparativo |
| 21 | A1 | 500 | No realizado | B1 | 60 | 1 | - | - | Ejemplo comparativo |
| 22 | A2 | 500 | Realizado | B4 | 45 | 2 | 45 | 2 | Ejemplo comparativo |
| 23 | A1 | 250 | No realizado | B1 | 25 | 2 | - | - | Ejemplo comparativo |
| 24 | A1 | 400 | No realizado | B1 | - | - | 55 | 1 | Ejemplo comparativo |

Evaluación de desempeño

Con respecto a los materiales de prueba que habían sido sometidos a los tratamientos anteriores, se realizó una evaluación del rendimiento en cada uno de los ítems (A) a (H) que se muestran a continuación. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 5.

5 (A) Rugosidad de la superficie

Se cortaron 20 porciones arbitrarias (porciones separadas por al menos 10 cm o más) por 1 m² del lado de la capa de tratamiento químico de cada material de prueba, y su rugosidad de la superficie se midió en las condiciones que se muestran en la tabla 1 con una Pointprobe (marca registrada) NCH-10T (fabricada por Nano World AG.). Los datos obtenidos se usaron para averiguar cada rugosidad de la superficie (Ra) usando Image J (*software* de procesamiento de imágenes de dominio público, en un código abierto desarrollado por los Institutos Nacionales de Salud (NIH, *National Institutes of Health*), EE. UU.) que es un *software* de procesamiento de imágenes y, de este modo, se obtuvo la rugosidad promedio.

(B) Índice de amarillez

Se cortaron 20 porciones arbitrarias (porciones separadas por al menos 10 cm o más) por 1 m² del lado de la capa de tratamiento químico de cada material de prueba, en un tamaño de 50 mm × 100 mm, para medir el índice de amarillez (valor YI₀). El lado de la capa de tratamiento químico a evaluar se estableció en un lado frontal y se sometió a un tratamiento de retorta a 130°C, durante 5 horas usando, un Z clave S-020A (fabricado por MIURA CO., LTD.). Cuando la temperatura en el dispositivo alcanzó los 60°C o menos, el material de prueba se sacó y se secó, y luego se midió el índice de amarillez (valor YI).

En la medición del valor YI, se midieron el índice de amarillez (YI₀) antes de un tratamiento de retorta y el índice de amarillez (YI) después de un tratamiento de retorta, respectivamente, en un modo SCI (incluida la luz de reflexión regular), usando un colorímetro espectral CM-2600d (fabricado por KONICA MINOLTA JAPAN, INC.). A partir de estos valores, se obtuvo el valor absoluto de un valor ΔYI, que es una diferencia entre YI e YI₀, y el valor total de estos se dividió por el número de puntos de medición para obtener el promedio de los valores absolutos de los valores ΔYI.

25 (C) Resistencia a las manchas de sulfuro

El material de prueba se cortó en un tamaño de 55 mm x 55 mm, y una parte del extremo (una porción en la que la cara del extremo de la chapa de acero se expuso por cizallamiento) se cubrió con una cinta de 5 mm de longitud. La chapa de acero se sumergió en una solución acuosa de Na₂S al 1 % en masa (pH ajustado a 7 con ácido láctico) y se sometió a un tratamiento de retorta a 125°C, durante 60 minutos. El aspecto externo de cada chapa de acero después del tratamiento de retorta se evaluó visualmente.

La evaluación se realizó en cinco etapas: excelente (no se produjo decoloración), buena (se produjo una ligera decoloración), promedio (se produjo una decoloración en el mismo grado que la de un material tratado con cromato), aceptable (el grado de decoloración fue ligeramente grande, en comparación a un material tratado con cromato) y mala (el grado de decoloración fue importante, en comparación con un material tratado con cromato).

35 Cuando se obtenía un resultado de evaluación promedio o superior, se calificaba como aprobada.

(D) Adhesión de la película

Se laminó una película de PET biaxialmente estirada, que tenía un espesor de 20 μm, sobre ambas superficies del material de prueba a 170°C, y el laminado se sometió a la fabricación de latas mediante estirado y planchado por etapas. Se observó el defecto, la flotación y el desprendimiento de la película y, por lo tanto, la adhesión de la película se evaluó a partir de la relación de área de la misma.

La evaluación se realizó en cinco etapas: excelente (no se observaron defectos, flotación y desprendimiento de la película en absoluto), buena: (la relación de área del defecto, de la flotación y del desprendimiento de la película fue superior a un valor de entre 0% y 0,5 % o menos), promedio (la relación de área del defecto, de la flotación y del desprendimiento fue superior a un valor de entre 0,5% y 3% o menos), regular (la relación de área del defecto, de la flotación y del desprendimiento de la película fue superior a un valor más de entre más 3% y 15% o menos) y mala (la relación de área del defecto, de la flotación y del desprendimiento fue superior al 15% o la película no pudo procesarse debido a la rotura).

45 Cuando se obtenía un resultado de evaluación promedio o superior, se calificaba como aprobada.

(E) Soldabilidad

50 El material de prueba se soldó usando una máquina de soldadura de costura con alambre, en condiciones de velocidad de soldadura con alambre de 80 m/min, variando la corriente. La soldabilidad se evaluó sobre base de la determinación general del ancho del intervalo de corrientes apropiado entre el valor de corriente mínimo en el que se puede obtener una resistencia de soldadura suficiente y el valor de corriente máximo en el que se nota un defecto de soldadura, como

polvo y sublimación catódica de la soldadura.

La evaluación se realizó en cuatro etapas: excelente (el intervalo de corriente adecuado era de 1500 A o más), buena (el intervalo de corriente adecuado era de 800 A o más y menos de 1500 A), aceptable (el intervalo de corriente adecuado era de 100 A o más) y mala (el intervalo de corriente adecuado era de menos de 100 A).

5 Cuando se obtenía una calificación de buena o superior como resultado de la evaluación, se calificaba como aprobada.

(F) Adhesión de la laca primaria

10 Se aplicó una resina de epoxi-fenol al material de prueba y se horneó a 200°C, durante 30 minutos. En el recubrimiento resultante se realizaron incisiones a intervalos de 1 mm, para crear un patrón de rejilla, de modo que la profundidad de la incisión resultante alcanzara el metal de base, y el material de prueba cortado se sometió a una prueba de desprendimiento usando una cinta. Se observó el estado de desprendimiento de la película y se evaluó la adhesión de la laca primaria a partir de la relación del área de desprendimiento.

15 La evaluación se realizó en cuatro etapas: excelente (la relación del área de desprendimiento era de 0%), buena (la relación del área de desprendimiento era de más del 0 % y 5 % o menos), aceptable (la relación del área de desprendimiento era de más del 5 % y 30 % o menos) y mala (la relación del área de desprendimiento era superior al 30 %).

Cuando se obtenía una calificación de buena o superior como resultado de la evaluación, se calificaba como aprobada.

(G) Adhesión de la laca secundaria

20 Se aplicó una resina de epoxi-fenol al material de prueba y se horneó a 200°C, durante 30 minutos. En el recubrimiento resultante se realizaron incisiones a intervalos de 1 mm, para crear un patrón de rejilla, de modo que la profundidad de la incisión resultante alcanzara el metal de base, y luego el material de prueba cortado se sometió a un tratamiento de retorta a 125°C, durante 30 minutos. Después de secar, la laca se desprendió usando una cinta. Se observó el estado de desprendimiento de la película y se evaluó la adhesión de la laca secundaria a partir de la relación del área de desprendimiento.

25 La evaluación se realizó en cuatro etapas: excelente (la relación del área de desprendimiento era 0%), buena (la relación del área de desprendimiento era de más del 0 % y 5 % o menos), aceptable (la relación del área de desprendimiento era 5 % y 30 % o menos) y mala (la relación del área de pelado era superior al 30 %).

Cuando se obtenía una calificación de buena o superior como resultado de la evaluación, se calificaba como aprobada.

(H) Resistencia a la corrosión

30 Se aplicó una resina de epoxi-fenol al material de prueba y se horneó a 200°C, durante 30 minutos. Luego, se formó un corte transversal en una profundidad que alcanzó el metal de base, y el resultante se sumergió en un líquido de prueba hecho de una mezcla líquida de ácido cítrico al 1,5 % y sal común al 1,5 %, a 45°C durante 72 horas. Después de realizar el lavado y el secado, se desprendió la cinta. Se observaron el estado de corrosión debajo de la laca de la porción de corte transversal y el estado de corrosión de la porción de chapa plana, y se evaluó la resistencia a la corrosión a partir de la evaluación del ancho de corrosión debajo de la laca y la relación del área de corrosión de la parte de la chapa plana.

35 La evaluación se realizó en cuatro etapas: excelente (el ancho de corrosión debajo de la laca era inferior a 0,2 mm y la relación del área de corrosión de la parte de la chapa plana era del 0%), buena (el ancho de corrosión debajo de la laca era de 0,2 mm a menos de 0,3 mm y la relación del área de corrosión de la parte de la chapa plana era de más del 0 % y 1 % o menos), regular (el ancho de corrosión debajo de la laca era de 0,3 mm a menos de 0,45 mm y la relación del área de corrosión de la parte de la chapa plana era de más del 1 % y 5 % o menos) y mala (el ancho de corrosión debajo de la laca era más de 0,45 mm o la relación del área de corrosión de la parte de la chapa plana era más del 5 %).

40 Cuando se obtenía una calificación de buena o superior como resultado de la evaluación, se calificaba como aprobada.

Tabla 5

| Nivel | Componente de la película | | Propiedades de la película | | Resultado de la evaluación | | | | | | Observaciones |
|-------|---------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------|
| | Zr (mg/m ²) | P (mg/m ²) | Rugosidad promedio (nm) | Valor absoluto promedio del valor ΔYI | Resistencia a las manchas de sulfuro | Adhesión de la película | Soldabilidad | Adhesión de la laca primaria | Adhesión de la laca secundaria | Resistencia a la corrosión | |
| 1 | 6,3 | - | 16,3 | 0,3 | Buena | Excelente-Buena | Excelente | Excelente-Buena | Buena | Buena | Ejemplo |
| 2 | 9,2 | - | 26,1 | 1,7 | Buena | Excelente-Buena | Excelente | Excelente-Buena | Buena | Buena | Ejemplo |
| 3 | 16,1 | - | 11,3 | 4,8 | Buena | Buena-Promedio | Excelente | Excelente-Buena | Buena | Excelente-Buena | Ejemplo |
| 4 | 28,1 | - | 96,2 | 0,1 | Excelente | Buena | Buena | Excelente-Buena | Buena | Excelente-Buena | Ejemplo |
| 5 | 6,4 | 2,4 | 34,3 | 1,8 | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Ejemplo |
| 6 | 28,3 | 18,9 | 77,3 | 0,1 | Excelente | Excelente-Buena | Buena | Excelente | Excelente | Excelente | Ejemplo |
| 7 | 13,9 | 6,6 | 48,6 | 0,3 | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Ejemplo |
| 8 | 12,5 | 1,6 | 40,8 | 0,6 | Excelente-Buena | Excelente-Buena | Excelente | Excelente-Buena | Excelente-Buena | Excelente-Buena | Ejemplo |
| 9 | 7,5 | 3,8 | 16,2 | 1,2 | Excelente-Buena | Excelente-Buena | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Ejemplo |
| 10 | 5,1 | - | 13,6 | 4,2 | Buena-Promedio | Buena-Promedio | Excelente | Excelente-Buena | Buena | Buena | Ejemplo |
| 11 | 10,8 | - | 21,3 | 0,2 | Buena | Buena | Excelente | Excelente-Buena | Buena | Buena | Ejemplo |
| 12 | 15,6 | 8,8 | 44,9 | 0,3 | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Ejemplo |
| 13 | 12,5 | 8,3 | 49,2 | 3,8 | Buena-Promedio | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Ejemplo |

| Nivel | Componente de la película | | Propiedades de la película | | | | Resultado de la evaluación | | | | | Observaciones |
|-------|---------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------|
| | Zr (mg/m ²) | P (mg/m ²) | Rugosidad promedio (nm) | Valor absoluto promedio del valor ΔYI | Resistencia a las manchas de sulfuro | Adhesión de la película | Soldabilidad | Adhesión de la laca primaria | Adhesión de la laca secundaria | Resistencia a la corrosión | | |
| 14 | 13,4 | - | 39,2 | 2,4 | Buena | Excelente-Buena | Buena | Excelente | Buena | Excelente | Ejemplo | |
| 15 | 18,2 | - | 21,5 | 4,1 | Excelente | Excelente-Buena | Buena | Excelente-Buena | Excelente-Buena | Buena | Ejemplo | |
| 16 | 13,9 | 6,6 | 58,6 | 0,3 | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Ejemplo de referencia | |
| 17 | 11,8 | 5,3 | 9,8 | 0,3 | Excelente | Regular-Mala | Excelente | Excelente | Excelente | Excelente | Ejemplo comparativo | |
| 18 | 12,1 | 5,6 | 109,3 | 13,4 | Mala | Buena | Buena-Regular | Buena-Regular | Regular | Regular-Mala | Ejemplo comparativo | |
| 19 | 6,0 | 1,5 | 41,3 | 7,3 | Mala | Regular | Excelente-Buena | Buena-Regular | Regular | Regular-Mala | Ejemplo comparativo | |
| 20 | 4,8 | 2,5 | 45,3 | 7,8 | Regular-Mala | Regular | Excelente | Buena-Regular | Regular | Mala | Ejemplo comparativo | |
| 21 | 33,6 | - | 111,6 | 8,3 | Mala | Buena | Regular-Mala | Regular | Regular-Mala | Regular | Ejemplo comparativo | |
| 22 | 42,6 | 21,4 | 96,2 | 5,3 | Regular-Mala | Buena-Promedio | Mala | Buena-Regular | Regular | Buena-Regular | Ejemplo comparativo | |
| 23 | 12,5 | - | 115,1 | 6,9 | Regular | Mala | Buena | Regular | Buena | Mala | Ejemplo comparativo | |
| 24 | 14,3 | - | 118,9 | 7,4 | Mala | Regular | Regular | Mala | Regular | Buena | Ejemplo comparativo | |

Todos los niveles 1 a 15 que pertenecen al intervalo de la presente invención tenían una rugosidad superficial (Ra) de 10 nm a 100 nm y un promedio de los valores absolutos de los valores de ΔYI de 5,0 o menos. Los niveles 1 a 15 tenían una resistencia a las manchas de sulfuro, una soldabilidad, una adhesión de la laca primaria, una adhesión de la laca secundaria y una resistencia a la corrosión excelentes.

- 5 En particular, cuando la capa de tratamiento químico contenía 2 mg/m² o más de fosfato, en función de la cantidad de P, exhibía, además, una adhesión de la película, una resistencia a las manchas de sulfuro y una resistencia a la corrosión excelente.

- 10 Por otro lado, se halló que en los ejemplos comparativos 17 a 24, que no satisfacen el requisito de la rugosidad de la superficie (Ra) o el valor ΔYI de la presente invención, se deterioró al menos una de las siguientes propiedades: adhesión de la película (incluida la trabajabilidad), resistencia a la mancha de sulfuro, soldabilidad, adhesión de la laca primaria, adhesión de la laca secundaria y resistencia a la corrosión.

Se descubrió que el nivel 16 era un caso en el que la cantidad de Ni aumentaba más que la cantidad definida, pero el rendimiento de la capa de tratamiento químico estaba saturado.

- 15 Si bien las realizaciones adecuadas de la presente invención se han descrito con anterioridad de un modo detallado, la presente invención no se limita a estas realizaciones. Los expertos en la materia a los que pertenece la presente invención entienden que es evidente que pueden realizarse diversas alteraciones y modificaciones dentro de la categoría del concepto técnico descrito en las reivindicaciones adjuntas y, por lo tanto, los ejemplos pertenecen naturalmente al alcance técnico de la presente invención.

Aplicabilidad industrial

- 20 De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar una chapa de acero para recipientes que tenga una adhesión de la película, una resistencia a las manchas de sulfuro, una soldabilidad, una resistencia a la corrosión y una adhesión de la laca, excelente, así como un método para producir una chapa de acero para recipientes. Por consiguiente, la presente invención tiene suficiente aplicabilidad industrial.

Breve descripción de los símbolos de referencia

- 25 1: chapa de acero para recipientes.
2: chapa de acero.
3: capas recubierta en Ni.
4: capa de tratamiento químico.

REIVINDICACIONES

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

una chapa de acero;

una capa recubierta en Ni, que se forma sobre al menos una superficie de la chapa de acero y

5 una capa de tratamiento químico, que se forma en la capa recubierta en Ni,

en donde la capa recubierta en Ni contiene 10 mg/m² a 1000 mg/m² de Ni, en función de una cantidad de Ni metálico,

la capa de tratamiento químico contiene 5 mg/m² a 30 mg/m² de un compuesto Zr, en función de una cantidad de Zr metálico,

10 una rugosidad promedio Ra de una superficie más externa de la capa de tratamiento químico obtenida con un microscopio con sonda de barrido es de 10 nm a 100 nm, y

cuando el nivel de variación en un índice de amarillez medido de acuerdo con la condición c de la norma JIS Z-8722 en un punto de medición en la superficie más externa de la capa de tratamiento químico se define como ΔYI , representado por la ecuación (2),

15 un promedio de valores absolutos del ΔYI obtenidos en una pluralidad de los puntos de medición incluidos en un área unitaria de la superficie más externa es de 5,0 o menos.

$$\Delta YI = YI - YI_0 \dots (2)$$

en la cual

20 YI : el índice de amarillez medido después de que la chapa de acero para recipientes se somete a un tratamiento de retorta, a una temperatura de 130°C, durante 5 horas,

YI_0 : el índice de amarillez medido antes del tratamiento de retorta, en donde

YI_0 se mide cortando 20 porciones arbitrarias, que están separadas por al menos 10 cm o más, por 1 m² desde el lado de la capa de tratamiento químico del material de prueba, en un tamaño de 50 mm × 100 mm, para medir el índice de amarillez YI_0 en un modo SCI,

25 a continuación, se mide YI , configurando el lado de la capa de tratamiento químico a evaluar en un lado frontal y sometiéndolo a un tratamiento de retorta a 130°C, durante 5 horas, en el que cuando la temperatura en el dispositivo alcanza los 60°C o menos, el material de prueba se saca, y se seca y luego se mide el valor YI en un modo SCI, y

30 se obtiene el valor absoluto de un valor ΔYI , que es una diferencia entre YI e YI_0 , y el valor total de estos se divide por el número de puntos de medición para obtener el promedio de los valores absolutos de los valores ΔYI .

2. La chapa de acero para recipientes según la reivindicación 1, en donde la capa recubierta en Ni contiene una aleación de Ni.

3. La chapa de acero para recipientes según la reivindicación 1 o 2, en donde la capa de tratamiento químico contiene de 2 mg/m² a 20 mg/m² de un compuesto de fosfato, en función de una cantidad de P.

35 4. Un método para producir una chapa de acero para recipientes, que comprende lo siguiente:

una etapa de recubrimiento con Ni para formar una capa recubierta en Ni, que contiene de 10 mg/m² a 1000 mg/m² de Ni, en función de una cantidad de Ni metálico, sobre al menos una superficie de una chapa de acero;

40 una etapa para el tratamiento electrolítico catódico, que consiste en formar una capa de tratamiento químico sobre una superficie de la capa recubierta en Ni, usando un líquido para tratamientos químicos que contiene al menos un ion Zr y un ion F, para lo que se realiza un primer tratamiento electrolítico catódico en el que la temperatura del líquido para tratamientos químicos varía de 10°C a 40°C, y un segundo tratamiento electrolítico catódico, en el que la temperatura del líquido para tratamientos químicos es de 45°C a 60°C; y

una etapa para el tratamiento por lavado, que consiste en realizar un tratamiento por lavado utilizando agua de lavado a una temperatura de al menos 40°C o más, durante 0,5 segundos o más.

45 5. El método para producir una chapa de acero para recipientes según la reivindicación 4, que comprende lo siguiente:

una etapa para el tratamiento térmico por aleación, que consiste en alear al menos una parte de la capa recubierta

en Ni después de la etapa de recubrimiento con Ni.

6. El método para producir una chapa de acero para recipientes de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en donde el líquido para tratamientos químicos contiene un ion fosfato, un ion nitrato o un ion amonio, al menos uno de ellos.

FIGURA 1

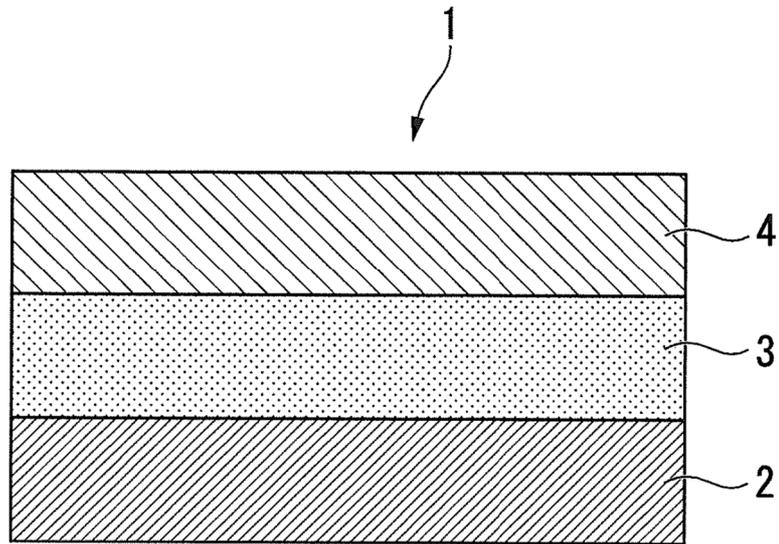


FIGURA 2

