

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 936 066**

51 Int. Cl.:

**C25D 5/26** (2006.01)

**C25D 3/30** (2006.01)

**C25D 9/10** (2006.01)

**C25D 3/32** (2006.01)

**C25D 5/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2016 PCT/JP2016/053651**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016 WO16125911**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2016 E 16746740 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2022 EP 3255180**

54 Título: **Chapa de acero recubierto con Sn, chapa de acero tratado químicamente, y método de fabricación de la misma**

30 Prioridad:

**06.02.2015 JP 2015022385**

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

**14.03.2023**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GOTO, YASUTO y  
FUTABA, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 936 066 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 recubierto con Sn, chapa de acero tratado químicamente, y método de fabricación de la misma

**[Campo técnico de la invención]**

La presente invención se refiere a un método de fabricación de una chapa de acero tratado químicamente.

**5 [Técnica relacionada]**

En un producto de chapa de acero, para garantizar propiedades tales como la resistencia a la corrosión, la resistencia a la oxidación y la adhesión del revestimiento, hay casos donde se realiza un tratamiento de cromato sobre una chapa de acero o sobre una superficie de una chapa de acero recubierto, sobre la que se reviste Sn, Zn, Ni, o similar, para formar una película de cromato hecha de óxido de cromo o Cr metal y óxido de cromo. La película de cromato se forma realizando un tratamiento electrolítico de cátodo (tratamiento electrolítico con ácido crómico) usando un líquido de tratamiento que incluye cromo hexavalente en una disolución, con respecto a la chapa de acero o a la chapa de acero recubierto. Incidentemente, en los últimos años, dado que el cromo hexavalente es peligroso para el medio ambiente, ha habido un movimiento para reemplazar el tratamiento de cromato con un tratamiento de superficie alternativo.

Como un tipo de tratamiento de superficie alternativo, existe un tratamiento de superficie conocido realizado con un agente de tratamiento químico que contiene un compuesto de Zr. Por ejemplo, el Documento de Patente 1 describe que la reacción de tratamiento químico está provocada por el tratamiento electrolítico de cátodo usando un agente de tratamiento químico que incluye un compuesto de Zr y un compuesto de F, formando así una película de tratamiento químico que contiene Zr sobre una superficie de un sustrato metálico. Además, el Documento de Patente 2 describe un material metálico cuyo tratamiento de superficie se realiza sobre una superficie del mismo, tal como una capa de tratamiento de superficie inorgánica con Zr, O y F como componentes principales y sin ion fosfato, y se forma una capa de tratamiento de superficie orgánica con componentes orgánicos como los componentes principales. Además, el Documento de Patente 3 describe que el tratamiento electrolítico de cátodo se realiza de forma continua sobre una tira de acero con un líquido de tratamiento que incluye Zr, ion fluoruro e ion fosfato, revistiendo así la tira de acero con una película de tratamiento químico.

Además, existe una tecnología conocida en la que la orientación del cristal del recubierto de Sn se dispone en un plano particular. Por ejemplo, en el Documento de Patente 4, para las contramedidas de filamentos, la orientación del cristal de una película de recubierto de Sn se dispone preferentemente en un plano (220). En el Documento de Patente 4, la tensión de la película después de formar la película de recubrimiento de Sn es de -7,2 MPa a 0 MPa. En el Documento de Patente 5, una orientación del cristal de una película de recubrimiento de Sn sobre una chapa de cobre se dispone en un plano (200) de modo que aumenta la rugosidad de la película de recubrimiento de Sn y se reduce el deslizamiento entre una chapa de acero recubierto con Sn y un rodillo durante el proceso de recubrimiento en continuo. Además, el Documento de Patente 5 describe que la orientación del cristal de la película de recubrimiento de Sn se dispone preferentemente en el plano (200), reduciendo así la adhesión del Sn al rodillo.

El Documento No de Patente 1 describe que un plano denso de Sn tiene una excelente resistencia a la corrosión.

**35 [Documento de la técnica anterior]**

[Documento de patente]

[Documento de Patente 1] Solicitud de Documento de Patente Japonesa No examinada, Número de Primera Publicación 2005-23422

40 [Documento de Patente 2] Solicitud de Documento de Patente Japonesa No examinada, Número de Primera Publicación 2006-9047

[Documento de Patente 3] Solicitud de Documento de Patente Japonesa No examinada, Número de Primera Publicación 2009-84623

[Documento de Patente 4] Solicitud de Documento de Patente Japonesa No examinada, Número de Primera Publicación 2006-70340

45 [Documento de Patente 5] Solicitud de Documento de Patente Japonesa No examinada, Número de Primera Publicación 2011-74458

[Documento no de patente]

[Documento No de Patente 1] ASANO Hidejiro y OYAGI Yashichi: "Effect of Tin Crystal Orientation on the Corrosion of Tin Plate", Tetsu-to-Hagané, 2(1.969), páginas 184-189

50 El Documento de Patente de Europa de Número EP 2143822 A1 trata de chapas de acero recubierto para latas y un método para producirlas.

El Documento de Patente de Europa de Número EP 2738111 A1 describe una lata resellable de 3 piezas.

El Documento de Patente de Número WO 2010/090204 A1 describe una chapa de acero galvanizada con estaño y un método para producirla. El Documento de Patente de Europa de Número EP 2589685 A1 trata de chapas de acero para envases.

5 **[Descripción de la invención]**

[Problemas a resolver por la invención]

10 En un caso donde se forma una película de tratamiento químico que contiene Zr sobre una chapa de acero recubierto de Sn, en comparación con un caso donde se forma una película de cromato sobre la chapa de acero recubierto con Sn, existe el problema de que se deteriora la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, cuando se transporta una chapa de acero con tratamiento químico con una película de tratamiento químico que contiene Zr formada sobre una chapa de acero recubierto con Sn y se conserva durante un período prolongado, existe el problema de que se forma óxido de Sn y el aspecto externo se decolora a amarillo (en adelante, se denominará amarillamiento).

15 Además, hay casos donde la chapa de acero recubierto con Sn se usa para un recipiente que tiene una bebida, comida o similar como contenido. En tales casos, en un caso donde el contenido es alimento que incluye proteína (aminoácido), existe el problema de que el Sn de la chapa de acero recubierto con Sn y el S de la proteína (aminoácido) reaccionan entre sí y se forma SnS negro (en lo sucesivo, se denominará tinción de sulfuro).

La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta las circunstancias anteriores, y un objeto de la misma es proporcionar una chapa de acero recubierto con Sn y una chapa de acero de tratamiento químico con excelente resistencia a la corrosión, y un método de fabricación de la misma.

20 [Medios para resolver el problema]

25 La presente invención se refiere a un método de fabricación de una chapa de acero tratada químicamente como se define en la reivindicación. También se describe en la presente invención una chapa de acero tratada químicamente que incluye una chapa de acero, una capa de recubrimiento de Sn con acabado mate que se proporciona como una capa superior de la chapa de acero y que está formada por  $\beta$ -Sn, y una capa de tratamiento químico que se proporciona como una capa superior de la capa de recubrimiento de Sn. La capa de recubrimiento de Sn contiene  $\beta$ -Sn de 0,10 g/m<sup>2</sup> a 20,0 g/m<sup>2</sup> en términos de una cantidad de Sn metal. Un índice de orientación del cristal de un grupo de planos (100) de la capa de recubrimiento de Sn es más alto que los índices de orientación del cristal de otros planos de orientación del cristal. La capa de tratamiento químico incluye un compuesto de Zr que contiene Zr de 0,50 mg/m<sup>2</sup> a 50,0 mg/m<sup>2</sup> en términos de una cantidad de Zr metal y un compuesto de fosfato.

30 En esta chapa de acero tratada químicamente, cuando un índice de orientación del cristal de un plano (200) de la capa de recubrimiento de Sn se define como X, que se expresa mediante la siguiente Expresión (1), X puede ser igual o mayor que 1,0.

$$X=(A/B)/(C/D) \dots (1)$$

Aquí,

35 X: índice de orientación del cristal A: valor de medición (unidad: cps) de la intensidad máxima del plano de orientación a obtener,

B: suma (unidad: cps) de los valores de medición de la intensidad máxima del plano (200), plano (101), plano (211), plano (301), plano (112), plano (400), plano (321), (420) plano, (411) plano, (312) plano, (501) plano,

40 C: valor teórico (unidad: cps) de la intensidad máxima del plano de orientación a obtener por difracción de rayos X de polvo,

D: suma (unidad: cps) de los valores teóricos de la intensidad máxima del plano (200), plano (101), plano (211), plano (301), plano (112), plano (400), plano (321), (420) plano, (411) plano, (312) plano, (501) plano obtenido por difracción de rayos X de polvo

45 En la presente invención también se describe una chapa de acero recubierto con Sn que incluye una chapa de acero y una capa de recubrimiento con acabado mate que se proporciona como una capa superior de la chapa de acero y está formada por un  $\beta$ -Sn. La capa de recubrimiento de Sn contiene  $\beta$ -Sn de 0,10 g/m<sup>2</sup> a 20,0 g/m<sup>2</sup> en términos de una cantidad de Sn metal. Un índice de orientación del cristal de un grupo de planos (100) de la capa de recubrimiento de Sn es más alto que los índices de orientación del cristal de otros planos de orientación del cristal.

50 En la presente invención también se describe un método de fabricación de una chapa de acero recubierto con Sn que incluye un proceso de recubrimiento electroquímico de Sn para formar una capa de recubrimiento de Sn que contiene un  $\beta$ -Sn sobre una chapa de acero mediante recubrimiento electroquímico, en donde una densidad de corriente es del 10 % al 50 % con respecto a una densidad de corriente limitante.

**[Efectos de la invención]**

Según cada uno de los aspectos, es posible proporcionar una chapa de acero recubierto de Sn y una chapa de acero tratada químicamente con una excelente resistencia a la corrosión, y un método de fabricación de la misma.

**[Breve descripción de los dibujos]**

5 La Figura 1A es una vista que ilustra esquemáticamente una estructura de capas de una chapa de acero tratada químicamente según la presente realización.

La Figura 1B es una vista que ilustra esquemáticamente otra estructura de capas de la chapa de acero tratada químicamente según la presente realización.

10 La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un ejemplo de un método de fabricación de una chapa de acero tratada químicamente según la presente realización.

**[Realización de la invención]**

A continuación, con referencia a los dibujos adjuntos, se describirá en detalle una realización favorable de la presente invención. En la presente realización, se aplicarán los mismos símbolos de referencia a los elementos de la configuración que tengan sustancialmente la misma configuración funcional y se omitirá la descripción coincidente.

15 [Chapa de acero tratada químicamente 10]

En primer lugar, con referencia a las Figuras 1A y 1B, se describirá en detalle una chapa de acero tratada químicamente 10 según la presente realización. Las Figuras 1A y 1B son vistas que ilustran esquemáticamente estructuras de capas en casos donde la chapa de acero tratada químicamente 10 según la presente realización se ve desde un lado.

20 Como se ilustra en las Figuras 1A y 1B, la chapa de acero tratada químicamente 10 según la presente realización incluye una chapa de acero recubierto con Sn 101 y una capa de tratamiento químico 107. La chapa de acero recubierto con Sn 101 tiene una chapa de acero 103 que es un metal base, y una capa de recubrimiento de Sn 105 que se forma sobre la chapa de acero 103. Como se ilustra en la Figura 1A, la capa de recubrimiento de Sn 105 y la capa de tratamiento químico 107 se pueden formar sobre una sola superficie de la chapa de acero 103. De lo contrario, como se ilustra en la Figura 1B, la capa de recubrimiento de Sn 105 y la capa de tratamiento químico 107 se pueden formar sobre dos superficies de la chapa de acero 103 opuestas entre sí.

[Chapa de acero 103]

30 La chapa de acero 103 se usa como el metal base de la chapa de acero tratada químicamente 10 según la presente realización. La chapa de acero 103 usada en la presente realización no está particularmente limitada. En general, es posible usar una chapa de acero conocida 103 que se adopte como un material para envase. El método de fabricación y la propiedad de la chapa de acero conocida 103 descrita anteriormente tampoco están particularmente limitados. Es posible usar una chapa de acero 103 que se fabrique mediante procesos conocidos tales como laminado en caliente, decapado, laminado en frío, recocido y laminado con templado a partir de un proceso general de fabricación de piezas de acero.

35 [Capa de recubrimiento de Sn 105]

40 La capa de recubrimiento de Sn 105 se forma sobre una superficie de la chapa de acero 103. La capa de recubrimiento de Sn 105 según la presente realización está configurada por  $\beta$ -Sn que tiene una estructura cristalina tetragonal. Además, una superficie de la capa de recubrimiento de Sn 105 según la presente realización se somete a un acabado mate. El acabado mate es un método de acabado de una superficie como se define en JIS G3303: 2.008, es decir, el tratamiento mate de una superficie. En un estado donde una superficie de la chapa de acero 103 con una superficie mate se somete a un recubrimiento de Sn, no se realiza un tratamiento de Sn por inmersión en caliente (tratamiento de reflujo) sobre la superficie, y la superficie de la capa de recubrimiento de Sn 105 se somete acabado mate.

45 Cuando el tratamiento de Sn por inmersión en caliente se realiza con respecto a la capa de recubrimiento de Sn 105, se reduce la rugosidad de la superficie de la capa de recubrimiento de Sn 105. Como resultado, la capa de recubrimiento de Sn 105 tiene una apariencia externa brillante y no se puede obtener la apariencia externa definida en JIS G3303: 2.008. Por tanto, no se realiza un tratamiento de reflujo según la presente invención.

50 En la presente realización, la superficie de la capa de recubrimiento de Sn 105 se somete al acabado mate en el mismo lugar. Por lo tanto, no se realiza el tratamiento de reflujo después de formar la capa de recubrimiento de Sn 105. Por lo tanto, la fase  $FeSn_2$  y la fase  $Ni_3Sn_4$  que son capas de aleación generadas por el tratamiento de reflujo no existen en principio en la chapa de acero tratada químicamente 10 de la presente realización.

De aquí en adelante, con referencia a la Figura 1A, se describirá específicamente un ejemplo de la capa de recubrimiento de Sn 105 según la presente realización. En la presente realización, "recubrimiento de Sn" incluye no

solo el recubrimiento realizado con Sn metal, sino también el recubrimiento en el que se mezclan impurezas inevitables en el Sn metal y el recubrimiento en el que se añade artificialmente una cantidad muy pequeña de elementos al Sn metal. En la presente realización, como se describe a continuación, la capa de recubrimiento de Sn 105 se forma mediante un método de recubrimiento electroquímico de Sn.

5 En la capa de recubrimiento de Sn 105 de la presente realización, el contenido de Sn es de 0,10 g/m<sup>2</sup> a 20,0 g/m<sup>2</sup> por superficie de una cara en términos de Sn metal. Si el contenido de Sn es menor de 0,10 g/m<sup>2</sup> en términos de Sn metal, el espesor de la capa de recubrimiento de Sn 105 se vuelve delgado y la chapa de acero 103 no se puede revestir completamente con la capa de recubrimiento de Sn 105. En consecuencia, se generan poros. Dado que el Sn es un metal más noble que el Fe, si hay poros, es probable que se produzca corrosión por la perforación cuando se exponga a un entorno corrosivo. Por lo tanto, no es preferible.

10 Mientras tanto, en un caso donde el contenido de Sn supere los 20,0 g/m<sup>2</sup>, y en un caso donde la capa de recubrimiento de Sn 105 se disponga preferentemente en un grupo de planos (100) mediante un método descrito a continuación, se satura un índice de orientación del cristal del grupo de planos (100). Por lo tanto, no es preferible. Además, en un caso donde el contenido de Sn supere los 20,0 g/m<sup>2</sup>, se satura el efecto de la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, no es económicamente preferible. Además, en un caso donde el contenido de Sn supere los 20,0 g/m<sup>2</sup>, el tratamiento de recubrimiento electroquímico de Sn para formar la capa de recubrimiento de Sn 105 requiere más cantidad de electricidad y un tiempo de tratamiento más largo, y la productividad se vuelve baja. Por lo tanto, no es preferible.

15 Además, en la capa de recubrimiento de Sn 105 de la presente realización, el contenido de Sn por superficie de una cara es preferentemente de 1,0 g/m<sup>2</sup> a 15,0 g/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de metal y es más preferiblemente de 2,5 g/m<sup>2</sup> a 10,0 g/m<sup>2</sup>. La razón es la siguiente: (i) cuando el contenido de Sn es pequeño en términos de Sn metal, se vuelve significativa la influencia de la orientación de la chapa de acero 103, que es el metal base, y es difícil obtener un efecto favorable controlando la orientación del β-Sn en la capa de recubrimiento de Sn 105; y (ii) cuando el contenido de Sn de la capa de recubrimiento de Sn 105 es significativo, se deteriora la productividad. Por lo tanto, no es preferible.

20 Por ejemplo, la cantidad de Sn metal incluida en la capa de recubrimiento de Sn 105 se puede medir mediante un método de rayos X fluorescentes. En este caso, con respecto a la cantidad de Sn metal, se particulariza de antemano una curva de calibración relacionada con la cantidad de Sn metal usando una muestra conocida del contenido de Sn, y la cantidad de Sn metal se particulariza relativamente usando la misma curva de calibración. El Sn metal incluido en la capa de recubrimiento de Sn 105 de la presente invención es el β-Sn.

25 Por ejemplo, la cobertura de la capa de recubrimiento de Sn 105 con respecto a la chapa de acero 103 se puede evaluar mediante el siguiente método. Ejemplos de un método para evaluar cuantitativamente la cobertura de β-Sn (tasa de exposición del hierro) incluyen la medición de un valor de exposición del hierro (IEV, por sus siglas en inglés). Para el IEV, la chapa de acero recubierto con Sn 101 se somete a polarización anódica a un potencial eléctrico (1,2 V frente a SCE) en el que se pasiva el Sn, en una disolución de prueba que contiene 21 g/l de carbonato de sodio, 17 g/l de bicarbonato de sodio, y 0,3 g/l de cloruro de sodio, cuyo pH es de 10, y en la que la temperatura es de 25°C; y se mide la densidad de corriente después del transcurso de tres minutos. Un valor obtenido de la densidad de corriente es el IEV. Un valor pequeño del IEV indica que la cobertura es favorable. En la presente realización, es preferible que el IEV sea igual o menor de 15 mA/dm<sup>2</sup>.

30 Se desea que la chapa de acero tratada químicamente 10 tenga una excelente apariencia externa cuando se convierte en un producto. En un caso donde la chapa de acero tratada químicamente 10 se use como un envase para el transporte o para la conservación a largo plazo, existe el problema de que el Sn de la chapa de acero tratada químicamente 10 y el oxígeno reaccionen entre sí, se forme óxido de Sn y se produzca el amarillamiento en el aspecto externo del envase.

35 Además, hay casos donde la chapa de acero tratada químicamente 10 se usa como un recipiente que tiene una bebida, comida o similar como contenido. En tales casos, en un caso donde el contenido es alimento que incluye proteína (aminoácido), existe el problema de que el Sn de la chapa de acero tratada químicamente 10 y el S de la proteína (aminoácido) reaccionan entre sí y se forma SnS negro (en lo sucesivo, se denominará mancha de sulfuro). Para evitar el amarillamiento y la mancha de sulfuro descritos anteriormente, los inventores han encontrado que es efectivo hacer que el plano denso del β-Sn se disponga preferentemente en la capa de recubrimiento de Sn 105.

40 En la presente realización, la orientación del cristal de la capa de recubrimiento de Sn 105 se dispone preferentemente en el grupo de planos (100). En otras palabras, en la capa de recubrimiento de Sn 105 de la presente realización, el índice de orientación del cristal X del grupo de planos (100) es mayor que los índices de orientación del cristal X de otros planos de orientación del cristal. El β-Sn es un cristal tetragonal, y el plano más denso del mismo es el grupo de planos (100). El grupo de planos (100) con un plano equivalente a (100) incluye (010), (200) y (020). En la chapa de acero tratada químicamente 10 de la presente realización, la capa de recubrimiento de Sn 105 se dispone preferentemente el grupo de planos (100). Por lo tanto, se mejora la resistencia a la corrosión tal como las propiedades con respecto al amarillamiento (en lo sucesivo, se denominará resistencia al amarillamiento) y las propiedades con respecto a las manchas de sulfuro (en lo sucesivo, se denominará resistencia a las manchas de sulfuro).

En la presente realización, el índice de orientación del cristal X del grupo de planos (100) en la capa de recubrimiento de Sn 105 es mayor que el de otros planos de orientación del cristal. Específicamente, el índice de orientación del cristal X del plano (200) de la capa de recubrimiento de Sn 105 es igual o mayor de 1,0 y es preferiblemente igual o mayor de 1,5. En un caso donde el índice de orientación del cristal X del plano (200) de la capa de recubrimiento de Sn 105 sea igual o menor de 1,0, también se deteriora la resistencia a la corrosión de la chapa de acero tratada químicamente 10. La definición del índice de orientación del cristal X se describirá más adelante.

Además, en la presente realización, los índices de orientación del cristal X distintos del grupo de planos (100) en la capa de recubrimiento de Sn 105 es menor de 1,0. Por ejemplo, en la capa de recubrimiento de Sn 105, el índice de orientación del cristal X de un plano (211) es menor de 1,0. Preferiblemente, los índices de orientación del cristal X distintos del grupo de planos (100) en la capa de recubrimiento de Sn 105 es menor de 0,6. Como se describió anteriormente, dado que los índices de orientación del cristal X de otros planos de orientación del cristal distintos del grupo de planos (100) son extremadamente bajos, la capa de recubrimiento de Sn 105 se dispone preferentemente en el grupo de planos (100).

<Índice de orientación del cristal X>

El índice de orientación del cristal X se calcula realizando una medición con un difractómetro de rayos X y usando la siguiente Expresión (2). Como fuente de radiación del difractómetro de rayos X se usan rayos CuK $\alpha$  mientras que la corriente del tubo es de 100 mA y la tensión del tubo es de 30 kV.

$$X=(A/B)/(C/D) \dots (2)$$

Aquí,

X: índice de orientación del cristal A: valor de medición (unidad: cps) de la intensidad máxima del plano de orientación a obtener,

B: suma (unidad: cps) de los valores de medición de la intensidad máxima del plano (200), plano (101), plano (211), plano (301), plano (112), plano (400), plano (321), (420) plano, (411) plano, (312) plano, (501) plano,

C: valor teórico (unidad: cps) de la intensidad máxima del plano de orientación a obtener por difracción de rayos X de polvo,

D: suma (unidad: cps) de los valores teóricos de la intensidad máxima del plano (200), plano (101), plano (211), plano (301), plano (112), plano (400), plano (321), (420) plano, (411) plano, (312) plano, (501) plano obtenido por difracción de rayos X de polvo.

Los inventores han investigado una relación entre I(200)/I(101), que es una relación que se obtiene al dividir I(200), que es la intensidad máxima de difracción de rayos X del plano (200), por I(101), que es la intensidad máxima de la difracción de rayos X del plano (101), y el índice de orientación del cristal X obtenido por la Expresión (2). Como resultado, los inventores han descubierto que incluso si I(200)/I(101) supera 1, el índice de orientación del cristal X no necesariamente supera 1. Por ejemplo, hubo un caso donde el índice de orientación del cristal X era 0,668 incluso cuando I(200)/I(101) era 2,0.

Como causa del resultado descrito anteriormente, el índice de orientación del cristal X se obtiene en función de la relación de la intensidad máxima relativa a la difracción de rayos X del polvo en un estado donde no se dispone la orientación del cristal. Por el contrario, la relación de intensidad máxima obtenida por la difracción de rayos X no indica adecuadamente el estado dispuesto de la orientación del cristal. Por la razón anterior, para indicar apropiadamente el estado ordenado de la orientación del cristal, se considera apropiado el índice de orientación del cristal X obtenido por la Expresión (2).

En la presente realización, la capa de recubrimiento de Sn 105 se forma sobre una capa superior de la chapa de acero 103 que incluye  $\alpha$ -Fe. Sin embargo, es preferible que la superficie de la chapa de acero 103 sobre el lado de la capa de recubrimiento de Sn 105 se disponga preferentemente en el plano (100). Esto se debe a que se mejora la adhesión entre la chapa de acero 103 y la capa de recubrimiento de Sn 105 dispuesta preferentemente en el plano (200), ya que la superficie de la chapa de acero 103 en el lado de la capa de recubrimiento de Sn 105 se dispone preferentemente en el plano (100).

[Capa de tratamiento químico 107]

Como se ilustra en las Figuras 1A y 1B, la capa de tratamiento químico 107 se forma sobre la capa de recubrimiento de Sn 105. La capa de tratamiento químico 107 es una capa de película que incluye un compuesto de Zr que contiene Zr de 0,50 mg/m<sup>2</sup> a 50,0 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de Zr metal por superficie de una cara, y un compuesto de fosfato.

El compuesto de Zr incluido en la capa de tratamiento químico 107 según la presente realización tiene la función de mejorar la resistencia a la corrosión, la adhesión y la adhesión en el procesamiento. Por ejemplo, el compuesto de Zr según la presente realización está configurado por una pluralidad de compuestos de Zr tales como hidróxido de Zr y

fluoruro de Zr además de óxido de Zr y fosfato de Zr. En un caso donde el Zr incluido en la capa de tratamiento químico 107 sea menor de 0,50 mg/m<sup>2</sup> en términos de Zr metal, es insuficiente la capacidad de ser revestido y se deteriora la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, no es preferible. Mientras tanto, en un caso donde el Zr incluido en la capa de tratamiento químico 107 supere los 50,0 mg/m<sup>2</sup>, no sólo se requiere un largo período de tiempo para formar una capa de tratamiento químico 107 sino que también se produce una adherencia desigual. Por lo tanto, no es preferible.

En la capa de tratamiento químico 107 de la presente realización, es preferible que el compuesto de Zr se incluya de 5,0 mg/m<sup>2</sup> a 25,0 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de Zr metal por superficie de una cara.

Además, la capa de tratamiento químico 107 incluye además uno o dos o más compuestos de fosfato además del compuesto de Zr descrito anteriormente.

El compuesto de fosfato según la presente realización tiene la función de mejorar la resistencia a la corrosión, la adhesión y la adherencia en el procesamiento. Ejemplos de compuesto de fosfato según la presente realización incluyen fosfato de Fe, fosfato de Sn y fosfato de Zr formados debido a la reacción entre el ion fosfato y los compuestos incluidos en la chapa de acero 103, en la capa de recubrimiento de Sn 105 y en la capa de tratamiento químico 107. La capa de tratamiento químico 107 puede incluir uno o dos o más de los compuestos de fosfato descritos anteriormente. Los compuestos de fosfato descritos anteriormente son excelentes en resistencia a la corrosión y adhesión. Por lo tanto, a medida que aumenta la cantidad de compuesto de fosfato incluido en la capa de tratamiento químico 107, se mejoran la resistencia a la corrosión y la adhesión de la chapa de acero de tratamiento químico 10.

La cantidad del compuesto de fosfato contenido en la capa de tratamiento químico 107 no está particularmente limitada. Sin embargo, es preferible que la cantidad del mismo sea de 0,50 mg/m<sup>2</sup> a 50,0 mg/m<sup>2</sup> en términos de la cantidad de P. Cuando la capa de tratamiento químico 107 contiene el compuesto de fosfato en la cantidad antes descrita, la capa de tratamiento químico 107 puede tener resistencia a la corrosión, adhesión y adherencia en el procesamiento favorables.

Dado que la capa de recubrimiento de Sn 105 se dispone preferentemente en el grupo de planos (100), la capa de tratamiento químico 107 de la presente realización tiene excelente resistencia a la corrosión, adhesión y adherencia en el procesamiento de adhesión. Como razón de ello, se considera que el β-Sn que se dispone preferentemente en el grupo de planos (100) en la capa de recubrimiento de Sn 105 se activa uniformemente debido al componente de una disolución de tratamiento químico tal como el ion fluoruro (efecto de limpieza de la superficie) y se mejora la afinidad entre la capa de recubrimiento de Sn 105 y la capa de tratamiento químico 107. Es decir, se considera que se forma una capa intermedia activada (no ilustrada) entre la capa de recubrimiento de Sn 105 y la capa de tratamiento químico 107. Así, se supone que la capa intermedia activada (no ilustrada) es una capa especial para la capa de recubrimiento de Sn 105 formada mediante el método de fabricación de la presente invención y es un factor de configuración que presenta un efecto en la chapa de acero tratada químicamente 10 de la presente invención.

Además, cuando la capa de tratamiento químico 107 se forma uniformemente sobre la capa de recubrimiento de Sn 105 preferentemente dispuesta en el grupo de planos (100), la chapa de acero tratada químicamente 10 tiene una apariencia externa favorable. Como razón de ello, se considera que el β-Sn en la capa de recubrimiento de Sn 105 y los compuestos en la capa de tratamiento químico 107 se disponen con regularidad.

Por ejemplo, la cantidad de Zr y la cantidad de P contenidas en la capa de tratamiento químico 107 según la presente realización se puede medir mediante un análisis cuantitativo tal como un análisis de rayos X fluorescentes. En este caso, la curva de calibración relacionada con la cantidad de Zr y la curva de calibración relacionada con la cantidad de P se preparan de antemano usando una muestra que tiene una cantidad conocida de Zr y una muestra que tiene una cantidad conocida de P, y la cantidad de Zr y la cantidad de P se pueden particularizar relativamente usando las curvas de calibración.

<Método de fabricación de chapas de acero tratadas químicamente 10>

Posteriormente, se describirá un método de fabricación de una chapa de acero tratada químicamente 10 según la presente realización. La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un ejemplo del método de fabricación de una chapa de acero tratada químicamente 10 según la presente invención.

En el método de fabricación de una chapa de acero tratada químicamente 10 según la presente realización, en primer lugar, se eliminan (proceso de limpieza) el contenido de aceite y las incrustaciones que se hayan adherido a la superficie de la chapa de acero 103 que es el metal base. Posteriormente, con respecto a la superficie de la chapa de acero 103, se lleva a cabo el método de recubrimiento electroquímico de Sn mediante el método descrito anteriormente, formando así una capa de recubrimiento electroquímico de Sn 105 (proceso de recubrimiento electroquímico de Sn). Posteriormente, la capa de tratamiento químico 107 se forma realizando un tratamiento electrolítico (proceso de tratamiento químico). Luego, se reviste una superficie de la capa de tratamiento químico 107 con aceite antióxido (proceso de revestimiento con aceite antióxido). El tratamiento se realiza según dicho flujo, y se fabrica una chapa de acero tratada químicamente 10 según la presente realización.

## &lt;Proceso de limpieza&gt;

En el proceso de limpieza, se eliminan el contenido de aceite y las incrustaciones que se hayan adherido a la superficie de la chapa de acero 103 que es el metal base (Etapa S101). Ejemplos de procesos de limpieza incluyen el tratamiento de limpieza alcalino para eliminar el contenido de aceite; tratamiento de decapado para eliminar una mancha de compuestos inorgánicos presentes en la superficie de la chapa de acero, por ejemplo, óxido, película de óxido (escamas) y manchas negras; tratamiento de limpieza de aclarado para eliminar una disolución de limpieza usada en el tratamiento de limpieza de la superficie de la chapa de acero; y tratamiento de drenaje de líquido para eliminar una disolución de limpieza de aclarado que se haya adherido durante el tratamiento de limpieza de aclarado de la superficie de la chapa de acero.

## 10 &lt;Proceso de recubrimiento electroquímico de Sn&gt;

En el proceso de recubrimiento electroquímico de Sn de la presente realización, se fabrica una capa de recubrimiento de Sn 105 usando un baño de recubrimiento electroquímico de Sn tal como un baño de ácido fenolsulfónico (FERROSTAN) y un baño de ácido metanosulfónico (RONATAN) (Paso S103).

15 El baño de ácido fenolsulfónico es un baño de recubrimiento en el que se disuelve sulfato de Sn o Sn en ácido fenolsulfónico y se le añaden varios tipos de aditivos. El baño de ácido metanosulfónico es un baño de recubrimiento que tiene ácido metanosulfónico y metanosulfonato estannoso como componentes principales. También se puede usar un baño de recubrimiento electroquímico de Sn alternativo distinto de los descritos anteriormente. Sin embargo, en un baño alcalino, el estannato de sodio que es Sn tetravalente se usa como fuente de suministro de Sn y se deteriora la productividad. Por lo tanto, no es prácticamente preferible. Además, un baño de halógeno y un baño de fluoroborato cúprico no son preferibles desde el punto de vista del impacto ambiental.

20 Es preferible que la concentración de ion  $\text{Sn}^{2+}$  en el baño de recubrimiento electroquímico de Sn sea de 10 g/l a 100 g/l. En un caso donde la concentración de ion  $\text{Sn}^{2+}$  es menor de 10 g/l, se deteriora notablemente la densidad de corriente limitante y resulta difícil realizar el recubrimiento electroquímico de Sn a una alta densidad de corriente. Como resultado, se deteriora la productividad. Por lo tanto, no es preferible. Mientras tanto, en un caso donde la concentración de ion  $\text{Sn}^{2+}$  excede de 100 g/l, se vuelve excesivo el ion  $\text{Sn}^{2+}$  y se genera un lodo que incluye SnO en el baño de recubrimiento electroquímico de Sn. Por lo tanto, no es preferible.

30 El baño de recubrimiento electroquímico de Sn puede incluir aditivos además de los componentes descritos anteriormente. Ejemplos de los aditivos que se pueden incluir en el baño de recubrimiento electroquímico de Sn incluyen ácido  $\alpha$ -naftol etoxilado sulfónico,  $\alpha$ -naftol etoxilado y metoxibenzaldehído. Cuando el baño de recubrimiento electroquímico de Sn incluye los aditivos, la precipitación del recubrimiento electroquímico de  $\beta$ -Sn se realiza de forma favorable.

La temperatura del baño de recubrimiento electroquímico de Sn es preferiblemente igual o mayor de 40°C desde el punto de vista de la conductividad eléctrica y es preferiblemente igual o menor de 60°C desde el punto de vista de evitar que el baño de recubrimiento se reduzca debido a la vaporización y similares.

35 Es preferible que la cantidad de la energía de activación durante el recubrimiento electroquímico de Sn sea de 170 C/m<sup>2</sup> a 37.000 C/m<sup>2</sup> desde el punto de vista del contenido de Sn de la capa de recubrimiento de Sn 105 y de la productividad.

40 Cuando se realiza el tratamiento de reflujado después de realizar el recubrimiento electroquímico de Sn, se genera un brillo sobre la superficie de la capa de recubrimiento de Sn 105 y no se puede realizar el acabado mate. Por lo tanto, no es preferible. Por lo tanto, en la presente invención, el tratamiento de reflujado no se realiza después de realizar el recubrimiento electroquímico de Sn.

## &lt;Control de la orientación del cristal de la capa de recubrimiento de Sn 105&gt;

45 Se describirá un método de control de la orientación del cristal en el recubrimiento de  $\beta$ -Sn de la capa de recubrimiento de Sn 105. En el recubrimiento electroquímico de Sn, un reactivo se lleva a la superficie de un electrodo por difusión. Sin embargo, cuando la densidad de corriente alcanza un cierto grado, todo el reactivo transportado se consume debido a la reacción del electrodo y la concentración del reactivo en la superficie del electrodo se vuelve cero. La densidad de corriente en este momento se denomina densidad de corriente limitante.

50 Cuando el recubrimiento electroquímico de Sn se realiza a una densidad de corriente igual o mayor que la densidad de corriente limitante, hay casos donde se generan precipitados de polvo sobre la superficie del recubrimiento o hay casos donde se forma un recubrimiento tipo dendritas. Por lo tanto, no es preferible. Además, cuando el recubrimiento electroquímico de Sn se realiza a una densidad de corriente igual o mayor que la densidad de corriente limitante, se consume una corriente para generar hidrógeno y se deteriora la eficacia de la corriente. Por lo tanto, no es preferible. Mientras tanto, cuando se realiza el recubrimiento electroquímico de Sn, se reduce la densidad de corriente, se deteriora la productividad. Por las razones anteriores, el recubrimiento electroquímico industrial de Sn generalmente se realiza a una densidad de corriente ligeramente menor que la densidad de corriente limitante.

55 Los inventores han encontrado que cuando el recubrimiento electroquímico de Sn se realiza a la densidad de corriente

dentro de un intervalo particular con respecto a la densidad de corriente limitante, el  $\beta$ -Sn se dispone preferentemente en el grupo de planos (100) y la chapa de acero 103 se reviste favorablemente con la capa de recubrimiento de Sn 105. Además, los inventores han encontrado que cuando el recubrimiento electroquímico de Sn se realiza a la densidad de corriente dentro de un intervalo particular con respecto a la densidad de corriente limitante, la chapa de acero tratada químicamente 10 tiene una resistencia a la corrosión favorable.

Según la presente invención, el recubrimiento electroquímico de Sn se realiza a una densidad de corriente del 10 % al 50 % con respecto a la densidad de corriente limitante. Cuando el recubrimiento electroquímico de Sn se realiza a una densidad de corriente del 10 % al 50 % con respecto a la densidad de corriente limitante, la chapa de acero 103 se reviste favorablemente con la capa de recubrimiento electroquímico de Sn 105 y el  $\beta$ -Sn se dispone preferentemente en el grupo de planos (100).

Por ejemplo, en un caso de recubrimiento electroquímico de Sn con una densidad de corriente limitante de 30 A/dm<sup>2</sup>, es preferible realizar el recubrimiento electroquímico de Sn a la densidad de corriente de 3 A/dm<sup>2</sup> a 15 A/dm<sup>2</sup>. Es más preferible que la densidad de corriente sea del 25 % al 40 % con respecto a la densidad de corriente limitante.

A una densidad de corriente igual o menor del 50 % de la densidad de corriente limitante, un  $\beta$ -Sn se dispone preferentemente en el plano (200) que está en el grupo de planos (100) del  $\beta$ -Sn. Cuando la densidad de corriente supera el 50 % de la densidad de corriente limitante, el  $\beta$ -Sn se dispone preferentemente en el grupo de planos (101) del  $\beta$ -Sn. Así, según la presente invención, la densidad de corriente durante el recubrimiento electroquímico de Sn no supera el 50 % de la densidad de corriente limitante.

Mientras tanto, en un caso donde la densidad de corriente sea menor del 10 % de la densidad de corriente limitante, el  $\beta$ -Sn se dispone preferentemente en el grupo de planos (100). Sin embargo, se deteriora la frecuencia de nucleación en el recubrimiento y se retrasa el crecimiento de los cristales, lo que da como resultado un recubrimiento de Sn no cuidado. Dado que Sn es de un potencial eléctrico menos noble que Fe, no tiene una capacidad de protección contra la corrosión de sacrificio. Por lo tanto, en la chapa de acero galvanizada con Sn 101, en un caso donde sea insuficiente la capacidad de revestimiento de la chapa de acero 103 con la capa de recubrimiento de Sn 105 (la chapa de acero 103 queda expuesta), se genera óxido rojo. Por lo tanto, dado que la capacidad de revestimiento de la chapa de acero 103 con la capa de recubrimiento de Sn 105 también es importante, según la presente invención, la densidad de corriente durante el recubrimiento electrolítico de Sn es igual o mayor del 10 % de la densidad de corriente limitante.

<Proceso de inmersión previa>

Después del proceso de recubrimiento electroquímico de Sn, antes de realizar el tratamiento químico (que se describirá más adelante), la chapa de acero recubierto con Sn 101 se puede someter a una inmersión previa. En el caso de realizar la inmersión previa, antes del proceso de tratamiento químico, la chapa de acero recubierto con Sn 101 se sumerge en ácido nítrico diluido del 0,2 % a 1,0 % durante 2 segundos a 5 segundos, por ejemplo. En un ejemplo diferente de inmersión previa, la chapa de acero recubierto con Sn 101 se puede sumergir en una disolución de tratamiento químico durante 1 segundo a 5 segundos. A través del proceso de inmersión previa, los componentes adheridos que no sean Sn incluidos en el baño de recubrimiento de Sn se eliminan de la superficie de la capa de recubrimiento de Sn 105, y se activa la superficie de la capa de recubrimiento de Sn 105. Así, el tratamiento químico se puede realizar de forma favorable.

<Proceso de tratamiento químico>

En la presente realización, se forma una capa de tratamiento químico 107 a través del proceso de tratamiento químico (Paso S105). En el proceso de tratamiento químico de la presente invención, la concentración de ion Zr en el baño de tratamiento químico es de 10 ppm a 10.000 ppm. Cuando el ion Zr en el baño de tratamiento químico es de 10 ppm a 10.000 ppm, el contenido de compuesto de Zr en la capa de tratamiento químico 107 se puede controlar en un intervalo de 0,50 mg/m<sup>2</sup> a 50,0 mg/m<sup>2</sup>. Además, cuando el ion Zr en el baño de tratamiento químico es de 10 ppm a 10.000 ppm, se mejora la afinidad entre la capa de recubrimiento de Sn 105 y la capa de tratamiento químico 107, y se mejora la resistencia a la corrosión de la capa de tratamiento químico 107.

En un caso donde la concentración de ion Zr en el baño de tratamiento químico sea menor de 10 ppm, es insuficiente para activar el  $\beta$ -Sn. Como resultado, también se deteriora la resistencia a la corrosión de la chapa de acero tratada químicamente 10. Mientras tanto, en un caso donde la concentración de ion Zr en el baño de tratamiento químico supere las 10.000 ppm, el  $\beta$ -Sn de la superficie de la capa de recubrimiento de Sn 105 se activa en exceso. En consecuencia, se produce una adherencia desigual sobre la superficie de la capa de recubrimiento de Sn 105, y se deteriora la resistencia a la corrosión de la chapa de acero tratada químicamente 10. Por lo tanto, no es preferible. La concentración de ion Zr en el baño de tratamiento químico es preferentemente de 100 ppm a 10.000 ppm.

En el proceso de tratamiento químico de la presente invención, la concentración de ion F en el baño de tratamiento químico es de 10 ppm a 10.000 ppm. Cuando la concentración de ion F en el baño de tratamiento químico es de 10 ppm a 10.000 ppm, el ion Zr y el ion F forman un complejo y, por lo tanto, el ion Zr se vuelve estable. Además, cuando la concentración de ion F en el baño de tratamiento químico es de 10 ppm a 10.000 ppm, se mejoran la humectabilidad de la capa de recubrimiento de Sn 105 y la afinidad entre la capa de recubrimiento de Sn 105 y la capa de tratamiento químico 107, y se mejora la resistencia a la corrosión de la capa de tratamiento químico 107.

Como una causa de la mejora de la afinidad entre la capa de recubrimiento de Sn 105 y la capa de tratamiento químico 107, similar al caso del ion Zr, se considera que dado que el ion F en el baño de tratamiento químico es de 10 ppm a 10.000 ppm, se activa el  $\beta$ -Sn dispuesto preferentemente en el grupo de planos (100) en la capa de recubrimiento de Sn 105, y se mejora la conectividad de la capa de tratamiento químico 107 con respecto a la capa de recubrimiento de Sn 105. Es decir, se considera que se forma una capa intermedia activada (no ilustrada) entre la capa de recubrimiento de Sn 105 y la capa de tratamiento químico 107. Se supone que la capa intermedia activada (no ilustrada) es una capa especial para la capa de recubrimiento de Sn 105 formada por el método de fabricación de la presente invención y es un factor de configuración que presenta un efecto en la chapa de acero tratada químicamente 10 de la presente invención.

En un caso donde la concentración de ion F en el baño de tratamiento químico sea menor de 10 ppm, el ion Zr y el ion F no forman un complejo y no se estabiliza el ion Zr. Por lo tanto, no es preferible. Además, en un caso donde la concentración de ion F en el baño de tratamiento químico sea menor de 10 ppm, es insuficiente para activar el  $\beta$ -Sn. Como resultado, también se deteriora la resistencia a la corrosión de la chapa de acero tratada químicamente 10. Mientras tanto, en un caso donde la concentración de ion F en el baño de tratamiento químico supere las 10.000 ppm, el ion Zr y el ion F forman un complejo en exceso y se deteriora la reactividad del ion Zr. Como un resultado, sobre la superficie de la capa de recubrimiento de Sn 105, se retrasa la reacción de hidrólisis con respecto a un aumento del pH en la interfaz del cátodo, se vuelve notablemente lenta la capacidad de respuesta durante el tratamiento electrolítico y se requiere un largo período de electrólisis. Por lo tanto, no es práctico. Además, en un caso donde la concentración de ion F en el baño de tratamiento químico supere las 10.000 ppm, dado que se requiere un largo período de tiempo de electrólisis como se describe anteriormente, hay casos donde el  $\beta$ -Sn se activa en exceso y se produce una adherencia desigual. La concentración de ion F en el baño de tratamiento químico es preferentemente de 100 ppm a 10.000 ppm.

En el proceso de tratamiento químico de la presente invención, la concentración de ion fosfato en el baño de tratamiento químico es de 10 ppm a 3.000 ppm, y se forma una capa de tratamiento químico 107 que contiene favorablemente el compuesto de fosfato. En un caso donde la concentración de ion fosfato en el baño de tratamiento químico sea menor de 10 ppm, dado que la capa de tratamiento químico 107 no contiene compuesto de fosfato, se deteriora la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, no es preferible. Además, en un caso donde la concentración de ion fosfato en el baño de tratamiento químico supere las 3.000 ppm, hay casos donde se forman compuestos insolubles (depósitos) que se considera que se deben al fosfato de Zr en el baño de tratamiento químico y contaminan el baño del tratamiento químico. Por lo tanto, no es preferible. Además, en un caso donde la concentración de ion fosfato en el baño de tratamiento químico supere las 3.000 ppm, se reduce el compuesto de fosfato que contribuye a la resistencia a la corrosión en la capa de tratamiento químico 107. Por lo tanto, no es preferible. La concentración de ion fosfato en el baño de tratamiento químico es preferentemente de 100 ppm a 3.000 ppm.

En el proceso de tratamiento químico de la presente invención, el ion nitrato en el baño de tratamiento químico es de 100 ppm a 30.000 ppm. En consecuencia, se puede mantener la conductividad requerida para el tratamiento electrolítico y se puede formar de forma favorable la capa de tratamiento químico 107. En un caso donde la concentración de ion nitrato en el baño de tratamiento químico sea menor de 100 ppm, dado que la conductividad es menor que el nivel requerido para el tratamiento electrolítico, no se forma la capa de tratamiento químico 107. Por lo tanto, no es preferible. Además, en un caso donde la concentración de ion nitrato en el baño de tratamiento químico supere las 30.000 ppm, la conductividad aumenta excesivamente. Por lo tanto, se forma la capa de tratamiento químico 107 con una corriente mínima. Como resultado, se provoca un crecimiento local o acumulado en una parte de la capa de tratamiento químico 107, y la capa de tratamiento químico 107 no se forma uniformemente. En consecuencia, se deteriora la resistencia a la corrosión de la chapa de acero tratada químicamente 10. La concentración de ion nitrato en el baño de tratamiento químico es preferentemente de 1 000 ppm a 30.000 ppm.

En el proceso de tratamiento químico de la presente invención, la temperatura del baño de tratamiento químico se controla entre 5°C y 90°C, y el ion Zr y el ion F forman favorablemente un complejo. En un caso donde la temperatura del baño de tratamiento químico sea menor de 5°C, es probable que se formen compuestos insolubles (depósitos) que se consideran causados por el fosfato de Zr. En un caso donde la temperatura del baño de tratamiento químico supere los 90°C, el ion Zr y el ion F no forman favorablemente un complejo, y no se forma favorablemente la capa de tratamiento químico 107. Por lo tanto, no es preferible. La temperatura del baño de tratamiento químico es preferentemente de 10°C a 70°C.

En el proceso de tratamiento químico de la presente realización, el pH del baño de tratamiento químico es preferentemente de 2,0 a 6,0 y más preferentemente de 3,0 a 4,5. La razón es que cuando el pH del baño de tratamiento químico está dentro del intervalo descrito anteriormente, es poco probable que se generen impurezas y el tratamiento químico se puede realizar de forma favorable.

En el proceso de tratamiento químico de la presente invención, el tiempo de la energía activación en el tratamiento electrolítico es de 0,2 segundos a 100 segundos. En un caso donde el tiempo de la energía de activación sea menor de 0,2 segundos, la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 se vuelve pequeña y no se puede obtener una resistencia favorable a las manchas de sulfuro. Por lo tanto, no es preferible. En un caso donde el tiempo de la energía activación exceda los 100 segundos, hay casos donde la capa de tratamiento químico 107 se forma en exceso y la capa de tratamiento químico 107 se despega en el baño de tratamiento químico. Por lo tanto, no es preferible. Además, en un caso donde el tiempo de la energía de activación supere los 100 segundos, se deteriora la

productividad. Por lo tanto, no es preferible. El tiempo de la energía activación en el tratamiento electrolítico es preferentemente de 1 segundo a 50 segundos.

5 Como se describió anteriormente, la orientación del cristal de la capa de recubrimiento de Sn 105 según la presente realización se dispone preferentemente en el grupo de planos (100). Los inventores han descubierto que dado que la capa de recubrimiento de Sn 105 se dispone preferentemente en el grupo de planos (100), se puede acortar el tiempo de la energía de activación en el tratamiento electrolítico del proceso de tratamiento químico, siendo así excelente en productividad. Es decir, en un caso donde no se dispone la orientación del cristal de la capa de recubrimiento de Sn 105, se alarga el tiempo de la energía de activación en el tratamiento electrolítico del proceso de tratamiento químico y se deteriora la productividad. Por lo tanto, no es preferible.

10 Como causa de ello, se considera que dado que la orientación del cristal de la capa de recubrimiento de Sn 105 se dispone preferentemente en el grupo de planos (100), se activa uniformemente la superficie de la capa de recubrimiento de Sn 105, y es probable que se forme la capa de tratamiento químico 107. Es decir, se considera que se forma una capa intermedia activada (no ilustrada) entre la capa de recubrimiento de Sn 105 y la capa de tratamiento químico 107. Se supone que la capa intermedia activada (no ilustrada) es una capa especial para la capa de recubrimiento de Sn 105 formada por el método de fabricación de la presente invención y es un factor de configuración que presenta un efecto en la chapa de acero tratada químicamente 10 de la presente invención.

En el proceso de tratamiento químico de la presente invención, la densidad de corriente es de 1,0 A/dm<sup>2</sup> a 100 A/dm<sup>2</sup>.

20 En un caso donde la densidad de corriente sea menor de 1,0 A/dm<sup>2</sup>, la cantidad adherida de la capa de tratamiento químico 107 se vuelve pequeña y no se puede obtener una resistencia a la corrosión favorable. Por lo tanto, no es preferible. Además, en un caso donde la densidad de corriente sea menor de 1,0 A/dm<sup>2</sup>, se requiere un largo período de tiempo de tratamiento electrolítico y se deteriora la productividad. Por lo tanto, no es preferible. En un caso donde la densidad de corriente supere los 100 A/dm<sup>2</sup>, dado que la alta densidad de corriente se produce localmente, la capa de tratamiento químico 107 no es uniforme y se deteriora la resistencia a la corrosión de la chapa de acero tratada químicamente 10. Por lo tanto, no es preferible. La densidad de corriente es preferentemente de 5,0 A/dm<sup>2</sup> a 50 A/dm<sup>2</sup>.

25 La densidad de corriente en el proceso de tratamiento químico puede ser uniforme, o la densidad de corriente puede cambiar dentro de un intervalo de 1,0 A/dm<sup>2</sup> a 100 A/dm<sup>2</sup>. En un caso donde la densidad de corriente cambie durante el proceso de tratamiento químico, se acumule densamente en una parte cercana a la interfaz entre la capa de recubrimiento de Sn 105 y la capa de tratamiento químico 107, y se mejoran la resistencia a la corrosión y la adhesión del recubrimiento o similar. Por lo tanto, es preferible que la densidad de corriente se incremente gradualmente.

30 En el proceso de tratamiento químico de la presente realización, es preferible que la velocidad de la línea sea de 50 m/min a 800 m/min. Cuando la velocidad de la línea se establece dentro del intervalo descrito anteriormente, el ion Zr se suministra de manera estable a la interfaz del cátodo y se adhiere favorablemente la capa de tratamiento químico 107.

<Proceso de revestimiento del aceite preventivo de óxido>

35 Después de que se forme la capa de tratamiento químico 107 a través del proceso de tratamiento químico, se reviste una superficie de la capa de tratamiento químico 107 con aceite antioxidante (Etapa S105). Específicamente, se puede adoptar por un método de lubricación electrostática.

40 Mediante el método de fabricación descrito anteriormente, la capa de tratamiento químico 107 que incluye el compuesto de Zr se forma sobre la capa de recubrimiento de Sn con acabado mate 105 que se dispone en una orientación de plano particular, y de ese modo se fabrica una chapa de acero tratada químicamente 10 con una resistencia favorable a la corrosión. Particularmente, la chapa de acero tratada químicamente 10 según la presente realización es favorable como chapa de acero para un envase en el campo de los alimentos y en el campo de las latas de bebidas.

### [Ejemplo]

45 A continuación, mientras se ilustra el Ejemplo, se describirá específicamente una chapa de acero tratada químicamente y un método de fabricación de la misma según la presente invención. El Ejemplo que se ilustra a continuación es simplemente un ejemplo y la presente invención no se limita al siguiente Ejemplo.

#### (1) Formación de la capa de recubrimiento de Sn

50 Se usó una chapa de acero con bajo contenido de carbono (C: 0,05 % en masa, Si: 0,015 % en masa, Mn: 0,4 % en masa, P: 0,01 % en masa, S: 0,004 %) de 200 mm x 300 mm x 0,18 mm sometida a recocido y laminado templado. La chapa de acero con bajo contenido de carbono descrita anteriormente se sumergió en una disolución acuosa de hidróxido de sodio (5 %), y se realizó un desengrasado alcalino realizando un tratamiento electrolítico catódico en condiciones de temperatura de 90°C y densidad de corriente de 1 kA/m<sup>2</sup>. Después de realizar el desengrasado alcalino, la chapa de acero con bajo contenido de carbono se sumergió en una disolución acuosa de ácido sulfúrico (10 %) y se realizó el decapado realizando un tratamiento electrolítico catódico en las condiciones de temperatura de 25°C y densidad de corriente de 1 kA/m<sup>2</sup>. Después del decapado, se realizó el recubrimiento de Sn usando una celda de circulación configurada para tener una bomba, una parte de electrodo y una parte de almacenamiento de líquido; y se

formó una capa de recubrimiento de Sn sobre una superficie de la chapa de acero con bajo contenido de carbono. Las composiciones de los baños de recubrimiento usados en el recubrimiento de Sn se muestran en la Tabla 1. La temperatura, la densidad de corriente limitante, la densidad de corriente y la cantidad de energía activación del baño de recubrimiento en cada Ejemplo se muestran en la Tabla 2.

- 5 El caudal del baño de recubrimiento dentro de la celda de circulación se controló a una velocidad de bombeo de 5 m/s. La temperatura del baño de recubrimiento se midió mediante un termostato dispuesto en la parte del almacenamiento de líquido. La densidad de corriente se controló mediante el uso de una fuente de alimentación de CC. La cantidad de recubrimiento adherido se ajustó en función de la cantidad de la energía de activación, es decir, el producto obtenido al multiplicar la densidad de corriente y el tiempo de electrólisis. Como contraelectrodo se usó un ánodo insoluble (titanio recubierto con platino).
- 10

[Tabla 1]

Baño de recubrimiento	Composición del baño de recubrimiento	
Baño A	Sn <sup>2+</sup> 5 g/l (sulfato de estaño)	Ácido fenolsulfónico 15 g/l
Baño B	Sn <sup>2+</sup> 10 g/l (sulfato de estaño)	Ácido fenolsulfónico 15 g/l
Baño C	Sn <sup>2+</sup> 20 g/l (sulfato de estaño)	Ácido fenolsulfónico 15 g/l
Baño D	Sn <sup>2+</sup> 30 g/l (sulfato de estaño)	Ácido fenolsulfónico 15 g/l
Baño E	Sn <sup>2+</sup> 40 g/l (sulfato de estaño)	Ácido fenolsulfónico 15 g/l
Baño F	Sn <sup>2+</sup> 100 g/l (sulfato de estaño)	Ácido fenolsulfónico 15 g/l
Baño G	Sn <sup>2+</sup> 120 g/l (sulfato de estaño)	Ácido fenolsulfónico 15 g/l
Baño H	Sn <sup>2+</sup> 30 g/l (metano sulfonato estannoso)	Ácido metanosulfónico 120 g/l

[Tabla 2]

Condición del recubrimiento electroquímico de Sn	Baño de recubrimiento	Temperatura del baño (°C)	Densidad de corriente limitante (A/dm <sup>2</sup> )	Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	(Densidad de corriente) / (Densidad de corriente limitante)	Cantidad de energía de activación (C/m <sup>2</sup> )	Contenido de Sn (g/m <sup>2</sup> )	Índice de orientación del plano (200)	VIE (mA/dm <sup>2</sup> )
Cond. 1	Baño A	45	13	3,9	0,30	4.200	2,3	1,8	12
Cond. 2	Baño B	45	25	7,5	0,30	4.300	24	19	10
Cond. 3	Baño C	45	50	15	0,30	4.500	2,5	1,8	9
Cond. 4	Baño D	45	75	22,5	0,30	4.500	2,5	1,8	9
Cond. 5	Baño E	45	100	30	0,30	4.500	2,5	1,8	8
Cond. 6	Baño F	45	250	75	0,30	4.500	2,5	1,7	8
Cond. 7	Baño G	45	300	90	0,30	4.500	2,5	1,8	7
Cond. 8	Baño H	45	75	22,5	0,30	4.500	2,5	1,8	6
Cond. 9	Baño D	35	50	15	0,30	4.500	2,5	1,8	10
Cond. 10	Baño D	40	70	21	0,30	4.500	2,5	1,9	9
Cond. 11	Baño D	50	80	24	0,30	4.500	2,5	1,9	9
Cond. 12	Baño D	60	85	25,5	0,30	4.500	2,5	1,8	8
Cond. 13	Baño D	65	90	27	0,30	4.515	2,5	1,7	8
Cond. 14	Baño D	50	80	24	0,30	165	<u>0,08</u>	2,0	20
Cond. 15	Baño D	50	80	24	0,30	180	0,1	1,9	15
Cond. 16	Baño D	50	80	24	0,30	1.800	1	1,9	12
Cond. 17	Baño D	50	80	24	0,30	3.600	2	1,8	10
Cond. 18	Baño D	50	80	24	0,30	4.500	2,5	1,8	8
Cond. 19	Baño D	50	80	24	0,30	10.500	6	1,8	7
Cond. 20	Baño D	50	80	24	0,30	14.000	8	1,7	6
Cond. 21	Baño D	50	80	24	0,30	18.000	10	1,6	5
Cond. 22	Baño D	50	80	24	0,30	27.000	15	1,6	4
Cond. 23	Baño D	50	80	24	0,30	36.000	20	1,6	4
Cond. 24	Baño D	50	80	24	0,30	45.000	<u>25</u>	1,6	4

Condición del recubrimiento electroquímico de Sn	Baño de recubrimiento	Temperatura del baño (°C)	Densidad de corriente limitante (A/dm <sup>2</sup> )	Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	(Densidad de corriente) / (Densidad de corriente limitante)	Cantidad de energía de activación (C/m <sup>2</sup> )	Contenido de Sn (g/m <sup>2</sup> )	Índice de orientación del plano (200)	VIE (mA/dm <sup>2</sup> )
Cond. 25	Baño D	50	80	5	<u>0,06*</u>	4.500	2,5	2,5	45
Cond. 26	Baño D	50	80	7	<u>0,09*</u>	4.500	2,5	2,1	25
Cond. 27	Baño D	50	80	8	0,10	4.500	2,5	2,0	14
Cond. 28	Baño D	50	80	20	0,25	4.500	2,5	1,6	13
Cond. 29	Baño D	50	80	30	0,38	4.500	2,5	1,4	11
Cond. 30	Baño D	50	80	40	0,50	4.500	2,5	1,1	8
Cond. 31	Baño D	50	80	45	<u>0,56*</u>	4.500	2,5	<u>0,9</u>	8

\*Valor no conforme a la reivindicación

(2) Medición de la cantidad de Sn metal

La cantidad de Sn metal incluido en la capa de recubrimiento de Sn se midió mediante el método de rayos X fluorescentes descrito anteriormente. El resultado se muestra en la Tabla 2 junto con las condiciones del recubrimiento electroquímico de Sn.

5 (3) Medición del índice de orientación del cristal

Se sometió una chapa de acero con recubrimiento electroquímico de Sn (no se formó capa de tratamiento químico) a difracción de rayos X usando un difractómetro de rayos X, y se midió la intensidad máxima de cada plano de orientación. La difracción de rayos X se realizó usando rayos CuK $\alpha$  como fuente de radiación, bajo las condiciones de una corriente del tubo de 100 mA y un voltaje del tubo de 30 kV. El índice de orientación del cristal del plano (200) se calculó usando la siguiente expresión (3) usando el resultado medido.

$$X=(A/B)/(C/D) \dots (3)$$

Aquí,

X: índice de orientación del cristal A: valor de medición (unidad: cps) de la intensidad máxima del plano de orientación a obtener,

15 B: suma (unidad: cps) de los valores de medición de la intensidad máxima del plano (200), plano (101), plano (211), plano (301), plano (112), plano (400), plano (321), (420) plano, (411) plano, (312) plano, (501) plano,

C: valor teórico (unidad: cps) de la intensidad máxima del plano de orientación a obtener por difracción de rayos X de polvo,

20 D: suma (unidad: cps) de los valores teóricos de la intensidad máxima del plano (200), plano (101), plano (211), plano (301), plano (112), plano (400), plano (321), (420) plano, (411) plano, (312) plano, (501) plano obtenido por difracción de rayos X de polvo.

En un caso donde el índice de orientación del cristal del plano (200) era igual o mayor de 1,0, se determinó que la capa de recubrimiento de Sn estaba orientada hacia el plano (200). Junto con las condiciones del recubrimiento electroquímico de Sn, en la Tabla 2 se muestra el resultado del índice de orientación del cristal.

25 (4) Medición del IEV

Se midió el valor de exposición del hierro (IEV) de la chapa de acero recubierto con Sn obtenida. En primer lugar, la chapa de acero recubierto con Sn se sometió a polarización anódica a un potencial eléctrico (1,2 frente a SCE) en el que se pasivaba el Sn, en una disolución de prueba que contenía carbonato de sodio de 21 g/l, bicarbonato de sodio de 17 g/l, y cloruro sódico de 0,3 g/l, cuyo pH era 10 y cuya temperatura era 25°C. Se midió la densidad de corriente después de tres minutos de la polarización anódica, y la densidad de corriente obtenida se tomó como el IEV En un caso donde el IEV era igual o menor de 15 mA/dm<sup>2</sup>, se determinó que la cobertura de  $\beta$ -Sn era favorable. El resultado de la medición del IEV se muestra en la Tabla 2.

(5) Formación de la capa de tratamiento químico

35 Se formó una capa de tratamiento químico que incluía un compuesto de Zr y un compuesto de fosfato sobre una superficie de la chapa de acero recubierto con Sn descrita anteriormente en las condiciones que se muestran en las Tablas 3 y 4.

[Tabla 3]

Condición de tratamiento químico	Concentración de ion Zr (ppm)	Concentración de ion F (ppm)	Concentración de ion fosfato (ppm)	Concentración de ion nitrato (ppm)
Cond. 1	10	1.000	1.000	10.000
Cond. 2	100	1.000	1.000	10.000
Cond. 3	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 4	10.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 5	8*	1.000	1.000	10.000
Cond. 6	11.000*	1.000	1.000	10.000
Cond. 7	1.000	10	1.000	10.000
Cond. 8	1.000	100	1.000	10.000

## ES 2 936 066 T3

Condición de tratamiento químico	Concentración de ion Zr (ppm)	Concentración de ion F (ppm)	Concentración de ion fosfato (ppm)	Concentración de ion nitrato (ppm)
Cond. 9	1.000	1.0000	1.000	10.000
Cond. 10	1.000	8*	1.000	10.000
Cond. 11	1.000	11.000*	1.000	10.000
Cond. 12	1.000	1.000	10	10.000
Cond. 13	1.000	1.000	100	10.000
Cond. 14	1.000	1.000	3.000	10.000
Cond. 15	1.000	1.000	8*	10.000
Cond. 16	1.000	1.000	3.200*	10.000
Cond. 17	1.000	1.000	1.000	100
Cond. 18	1.000	1.000	1.000	1.000
Cond. 19	1.000	1.000	1.000	30.000
Cond. 20	1.000	1.000	1.000	90*
Cond. 21	1.000	1.000	1.000	32.000*
Cond. 22	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 23	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 24	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 25	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 26	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 27	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 28	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 29	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 30	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 31	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 32	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 33	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 34	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 35	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 36	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 37	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 38	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 39	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 40	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 41	1.000	1.000	1.000	10.000
Cond. 42	1.000	1.000	1.000	10.000

\* Valor no conforme a la reivindicación

[Tabla 4]

Condición de tratamiento químico	Temperatura del baño (°C)	Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	Tiempo de electrólisis (s)	Contenido de Zr (mg/m <sup>2</sup> )	Contenido de P (mg/m <sup>2</sup> )	Observaciones
Cond. 1	30	20	20	0,5	6,8	
Cond. 2	30	20	20	4,8	7,2	
Cond. 3	30	20	20	10,3	8,1	
Cond. 4	30	20	20	47	8,3	
Cond. 5	30	20	20	0,4	5,4	
Cond. 6	30	20	20	52	4	
Cond. 7	30	20	20	5,1	3,8	
Cond. 8	30	20	20	10,8	8,1	
Cond. 9	30	20	20	43	32	
Cond. 10	30	20	20	0,4	0,4	
Cond. 11	30	20	20	53	40	Irregularidad en la capa de tratamiento químico
Cond. 12	30	20	20	9,8	0,8	
Cond. 13	30	20	20	10,4	2,4	
Cond. 14	30	20	20	11,2	11,2	
Cond. 15	30	20	20	6,8	Menos de 0,1	
Cond. 16	30	20	20	12	12	Depósitos en el baño de tratamiento químico
Cond. 17	30	20	20	0,8	0,9	
Cond. 18	30	20	20	4,4	3,3	
Cond. 19	30	20	20	13	9,8	
Cond. 20	30	20	20	0,4	0,2	
Cond. 21	30	20	20	60	45	
Cond. 22	3*	20	20	0,4	0,3	Depósitos en el baño de tratamiento químico
Cond. 23	5	20	20	2,1	1,5	
Cond. 24	10	20	20	3,8	3	
Cond. 25	50	20	20	10,8	8,3	
Cond. 26	70	20	20	4,9	3,8	
Cond. 27	90	20	20	2,9	2,2	
Cond. 28	95*	20	20	0,3	0,4	No se pudo formar la capa de tratamiento químico
Cond. 29	30	0,8*	20	0,4	0,5	
Cond. 30	30	1	20	0,5	0,4	
Cond. 31	30	5	20	2,6	2	
Cond. 32	30	10	20	5,2	3,9	

## ES 2 936 066 T3

Condición de tratamiento químico	Temperatura del baño (°C)	Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	Tiempo de electrólisis (s)	Contenido de Zr (mg/m <sup>2</sup> )	Contenido de P (mg/m <sup>2</sup> )	Observaciones
Cond. 33	30	50	20	27	20	
Cond. 34	30	100	20	49	37	
Cond. 35	30	110*	20	52	39	Irregularidad en la capa de tratamiento químico
Cond. 36	30	20	0,1*	0,4	0,3	
Cond. 37	30	20	0,2	0,5	0,4	
Cond. 38	30	20	1	0,9	0,7	
Cond. 39	30	20	10	54	4	
Cond. 40	30	20	50	25	18,9	
Cond. 41	30	20	100	49	37	
Cond. 42	30	20	110*	55	41	Pelado de la capa de tratamiento químico

\* Valor no conforme a la reivindicación

### (6) Medición de la cantidad de Zr y de la cantidad de P

La cantidad de Zr metal y la cantidad de P incluidas en la capa de tratamiento químico se midieron mediante el método de rayos X fluorescentes descrito anteriormente. La cantidad medida de Zr metal y la cantidad medida de P se muestran en la Tabla 4.

### (7) Evaluación de la resistencia al amarillamiento

La chapa de acero tratada químicamente descrita anteriormente se usó como pieza de prueba. La pieza de prueba se instaló durante 1.000 horas en un entorno de temperatura/humedad constante de 40°C y 80 % de H.R., y se midió y calculó el grado del cambio de color  $\Delta E$  de la pieza de prueba antes y después de la prueba usando un medidor de diferencia de color (CM-2600d, fabricado por KONICA MINOLTA), evaluando así la resistencia al amarillamiento. En un caso donde el  $\Delta E$  era igual o menor de 2,0, la resistencia al amarillamiento se evaluó como favorable. Las Tablas 5 y 6 describen el resultado de la evaluación de la resistencia al amarillamiento.

En las Tablas 5 y 6, en un caso donde el resultado de la evaluación de la resistencia al amarillamiento indique "-", el signo denota un caso donde el amarillamiento no ha sido uniforme, y aunque se midió el  $\Delta E$  con el método descrito anteriormente, la variación era excesivamente significativa, de tal manera que la evaluación no se podía realizar correctamente.

### (8) Evaluación de la resistencia a las manchas de sulfuro

Se usó una disolución acuosa en la que se mezclaron una disolución acuosa de tiosulfato de sodio al 0,1 % y ácido sulfúrico de 0,1 N en una fracción en volumen de 1:2 como una disolución de prueba de resistencia a las manchas de sulfuro. La chapa de acero tratada químicamente que tenía formada la capa de tratamiento químico descrita anteriormente se cortó a  $\phi 35$  mm, se colocó sobre la boca de una botella resistente al calor que contenía la disolución de prueba de resistencia a las manchas de sulfuro y se fijó. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 121°C durante 60 minutos. La resistencia a las manchas de sulfuro se evaluó en base a la relación del área corroída con respecto al área donde la disolución de prueba de resistencia a las manchas de sulfuro estuvo en contacto con la chapa de acero tratada químicamente (el área de la boca de la botella resistente al calor), y se otorgó un punto de evaluación en el intervalo de 1 a 5 puntos en base a los siguientes criterios. En el caso de 3 puntos o más, el producto se puede usar prácticamente como chapa de acero para un envase. Por lo tanto, se aceptó 3 puntos o más. Las Tablas 5 y 6 describen el resultado de la evaluación de la resistencia a las manchas de sulfuro.

<Criterios de evaluación de la resistencia a las manchas de sulfuro>

- 5 puntos: menos del 20 % al 0 %
- 4 puntos: menos del 40 % al 20 %
- 3 puntos: menos del 60 % al 40 %
- 2 puntos: menos del 80 % al 60 %
- 1 punto: menos del 100 % al 80 %

[Tabla 5]

Nivel	Condición del recubrimiento electroquímico de Sn	Condición del tratamiento químico	Resistencia al amarillamiento $\Delta E$	Resistencia a las manchas de sulfuro	Observaciones
Nivel 1	Condición 1	Condición 3	1,3	3	Ejemplo
Nivel 2	Condición 2	Condición 3	1,1	3	Ejemplo
Nivel 3	Condición 3	Condición 3	1	3	Ejemplo
Nivel 4	Condición 4	Condición 3	0,9	3	Ejemplo
Nivel 5	Condición 5	Condición 3	0,9	3	Ejemplo
Nivel 6	Condición 6	Condición 3	0,8	3	Ejemplo
Nivel 7	Condición 7	Condición 3	0,8	3	Ejemplo
Nivel 8	Condición 8	Condición 3	0,8	3	Ejemplo
Nivel 9	Condición 9	Condición 3	0,9	3	Ejemplo
Nivel 10	Condición 10	Condición 3	1,1	3	Ejemplo
Nivel 11	Condición 11	Condición 3	0,8	3	Ejemplo
Nivel 12	Condición 12	Condición 3	0,7	3	Ejemplo
Nivel 13	Condición 13	Condición 3	1	3	Ejemplo
Nivel 14	Condición 14	Condición 3	<u>4,6</u>	<u>2</u>	Ejemplo
Nivel 15	Condición 15	Condición 3	1,9	3	Ejemplo
Nivel 16	Condición 16	Condición 3	1,4	3	Ejemplo
Nivel 17	Condición 17	Condición 3	1,2	3	Ejemplo
Nivel 18	Condición 18	Condición 3	0,9	3	Ejemplo
Nivel 19	Condición 19	Condición 3	0,8	3	Ejemplo
Nivel 20	Condición 20	Condición 3	0,9	3	Ejemplo
Nivel 21	Condición 21	Condición 3	0,7	3	Ejemplo
Nivel 22	Condición 22	Condición 3	0,8	3	Ejemplo
Nivel 23	Condición 23	Condición 3	0,8	3	Ejemplo
Nivel 24	Condición 24	Condición 3	0,8	3	Ejemplo de referencia
Nivel 25	Condición 25*	Condición 3	<u>4,8</u>	<u>1</u>	Ejemplo Comparativo
Nivel 26	Condición 26*	Condición 3	<u>3,9</u>	<u>2</u>	Ejemplo Comparativo
Nivel 27	Condición 27	Condición 3	1,4	3	Ejemplo
Nivel 28	Condición 28	Condición 3	0,9	3	Ejemplo
Nivel 29	Condición 29	Condición 3	0,7	3	Ejemplo
Nivel 30	Condición 30	Condición 3	1,1	3	Ejemplo
Nivel 31	Condición 31*	Condición 3	<u>2,2</u>	<u>1</u>	Ejemplo Comparativo
Nivel 32	Condición 18	Condición 1	1,8	3	Ejemplo
Nivel 33	Condición 18	Condición 2	1,5	3	Ejemplo
Nivel 34	Condición 18	Condición 3	1,2	4	Ejemplo
Nivel 35	Condición 18	Condición 4	0,8	5	Ejemplo

ES 2 936 066 T3

Nivel	Condición del recubrimiento electroquímico de Sn	Condición del tratamiento químico	Resistencia al amarillamiento ΔE	Resistencia a las manchas de sulfuro	Observaciones
Nivel 36	Condición 18	Condición 5*	<u>3,5</u>	<u>2</u>	Ejemplo Comparativo
Nivel 37	Condición 18	Condición 6*	<u>4,1</u>	<u>2</u>	Ejemplo Comparativo
Nivel 38	Condición 18	Condición 7	1,1	3	Ejemplo
Nivel 39	Condición 18	Condición 8	1,3	4	Ejemplo
Nivel 40	Condición 18	Condición 9	0,9	5	Ejemplo

\* Condición no conforme a la reivindicación

[Tabla 6]

Nivel	Estado del recubrimiento electroquímico de Sn	Condición del tratamiento químico	Resistencia al amarillamiento ΔE	Resistencia a las manchas de sulfuro	Observaciones
Nivel 41	Condición 18	Condición 10*	<u>4,5</u>	1	Ejemplo Comparativo
Nivel 42	Condición 18	Condición 11*	-	<u>1 (causó un patrón desigual)</u>	Ejemplo Comparativo
Nivel 43	Condición 18	Condición 12	0,9	3	Ejemplo
Nivel 44	Condición 18	Condición 13	1,1	4	Ejemplo
Nivel 45	Condición 18	Condición 14	1	4	Ejemplo
Nivel 46	Condición 18	Condición 15*	<u>2,2</u>	<u>2</u>	Ejemplo Comparativo
Nivel 47	Condición 18	Condición 16*	-	<u>1 (causó muchos depósitos)</u>	Ejemplo Comparativo
Nivel 48	Condición 18	Condición 17	1,6	3	Ejemplo
Nivel 49	Condición 18	Condición 18	1,3	3	Ejemplo
Nivel 50	Condición 18	Condición 19	1	3	Ejemplo
Nivel 51	Condición 18	Condición 20*	<u>2,8</u>	<u>2</u>	Ejemplo Comparativo
Nivel 52	Condición 18	Condición 21*	<u>3,1</u>	<u>2</u>	Ejemplo Comparativo
Nivel 53	Condición 18	Condición 22*	-	<u>1 (causó muchos depósitos)</u>	Ejemplo Comparativo
Nivel 54	Condición 18	Condición 23	1,5	3	Ejemplo
Nivel 55	Condición 18	Condición 24	1,3	3	Ejemplo
Nivel 56	Condición 18	Condición 25	1,1	4	Ejemplo
Nivel 57	Condición 18	Condición 26	1,2	3	Ejemplo
Nivel 58	Condición 18	Condición 27	1,4	3	Ejemplo
Nivel 59	Condición 18	Condición 28*	<u>5,1</u>	1	Ejemplo Comparativo
Nivel 60	Condición 18	Condición 29*	<u>5,3</u>	1	Ejemplo Comparativo
Nivel 61	Condición 18	Condición 30	1,8	3	Ejemplo
Nivel 62	Condición 18	Condición 31	1,6	3	Ejemplo

Nivel	Estado del recubrimiento electroquímico de Sn	Condición del tratamiento químico	Resistencia al amarillamiento $\Delta E$	Resistencia a las manchas de sulfuro	Observaciones
Nivel 63	Condición 18	Condición 32	1,3	3	Ejemplo
Nivel 64	Condición 18	Condición 33	0,9	4	Ejemplo
Nivel 65	Condición 18	Condición 34	0,7	3	Ejemplo
Nivel 66	Condición 18	Condición 35*	-	<u>1 (causó un patrón desigual)</u>	Ejemplo Comparativo
Nivel 67	Condición 18	Condición 36*	<u>4,8</u>	2	Ejemplo Comparativo
Nivel 68	Condición 18	Condición 37	1,7	3	Ejemplo
Nivel 69	Condición 18	Condición 38	1,4	3	Ejemplo
Nivel 70	Condición 18	Condición 39	1,2	3	Ejemplo
Nivel 71	Condición 18	Condición 40	0,9	4	Ejemplo
Nivel 72	Condición 18	Condición 41	0,6	3	Ejemplo
Nivel 73	Condición 18	Condición 42*	-	<u>2 (causó descamación)</u>	Ejemplo Comparativo

\* Condición no conforme a la reivindicación

Según el resultado de la evaluación descrito anteriormente, está claro que la chapa de acero tratada químicamente de la presente realización tiene una excelente resistencia a la corrosión.

- 5 En lo sucesivo, con referencia a los dibujos adjuntos, se ha descrito en detalle la realización favorable de la presente invención. Sin embargo, la presente invención no se limita al Ejemplo. Es evidente que aquellos que tengan conocimientos generales relacionados con el campo de la tecnología a la que pertenece la presente invención pueden concebir varios tipos de ejemplos de modificación y ejemplos de revisión dentro del alcance de la reivindicación.

#### **[Aplicabilidad industrial]**

- 10 Según la realización descrita anteriormente, es posible proporcionar una chapa de acero recubierto con Sn y una chapa de acero tratada químicamente con una excelente resistencia a la corrosión, y un método de fabricación de la misma.

#### **[Breve descripción de los símbolos de referencia]**

- 10 CHAPA DE ACERO CON TRATAMIENTO QUÍMICO
- 101 CHAPA DE ACERO CON Recubrimiento de Sn
- 15 103 CHAPA DE ACERO
- 105 CAPA DE Recubrimiento de Sn
- 107 CAPA DE TRATAMIENTO QUÍMICO

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de fabricación de una chapa de acero tratada químicamente,  
que comprende:

5 un proceso de recubrimiento electroquímico de Sn de formación de una capa de recubrimiento de Sn (105) que contiene de 0,10 g/m<sup>2</sup> a 20 g/m<sup>2</sup> de β-Sn en términos de Sn metal sobre una chapa de acero (103) mediante un recubrimiento electroquímico, en donde una densidad de corriente es del 10 % al 50 % con respecto a la densidad de corriente limitante de la difusión, en donde no se realiza un tratamiento de reflujo, y

10 un proceso de tratamiento químico para realizar un tratamiento electrolítico sobre la chapa de acero, sobre la que se forma la capa de recubrimiento de Sn (105), para formar una capa de tratamiento químico (107) que incluye Zr en una cantidad de 0,50 mg/m<sup>2</sup> a 50,0 mg/m<sup>2</sup> en términos de Zr metal sobre la capa de recubrimiento de Sn (105) en un baño de tratamiento químico,

caracterizado por que

15 en el proceso de tratamiento químico, el tratamiento electrolítico sobre la chapa de acero, sobre la que se forma la capa de recubrimiento de Sn (105), se realiza en un baño de tratamiento químico que incluye ion Zr de 10 ppm a 10.000 ppm, ion F de 10 ppm a 10.000 ppm, ion fosfato de 10 ppm a 3.000 ppm, e ion nitrato de 100 ppm a 30.000 ppm a una temperatura de desde 5°C a 90°C bajo condiciones de densidad de corriente de desde 1,0 A/dm<sup>2</sup> a 100 A/dm<sup>2</sup> y un tiempo de tratamiento electrolítico de desde 0,2 segundos a 100 segundos.

FIG. 1A

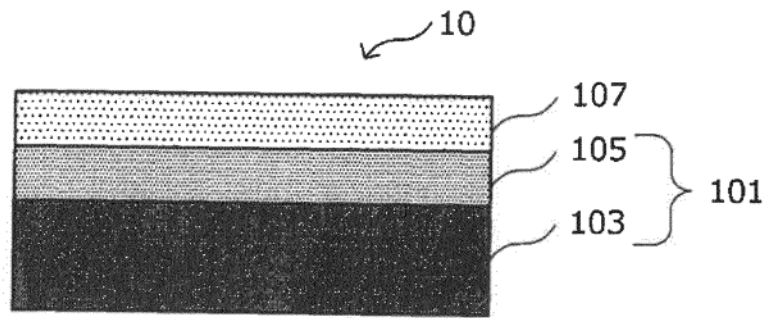


FIG. 1B

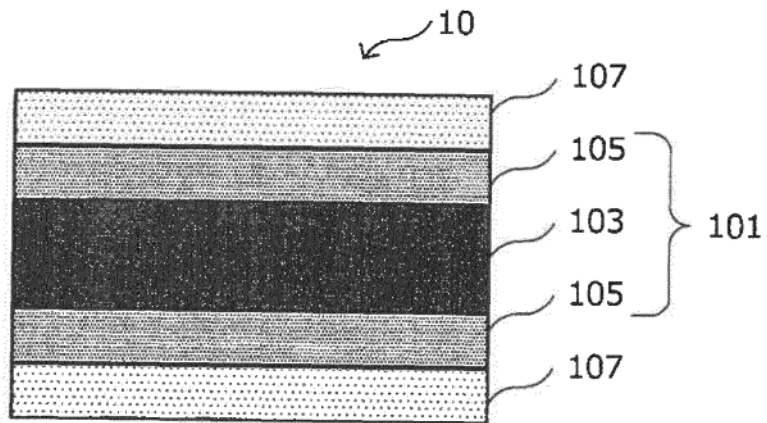


FIG. 2

