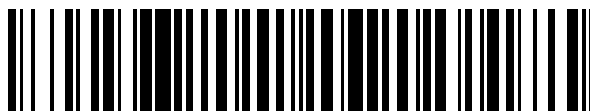


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 122**

51 Int. Cl.:

C25D 5/50	(2006.01) C25D 11/38	(2006.01)
C21D 8/04	(2006.01)	
C21D 1/72	(2006.01)	
C21D 1/74	(2006.01)	
C25D 5/48	(2006.01)	
C25D 11/02	(2006.01)	
C21D 1/68	(2006.01)	
B32B 15/04	(2006.01)	
B32B 15/08	(2006.01)	
C25D 5/10	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2011** **E 11764746 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014** **EP 2625319**

54 Título: **Proceso para producir una capa de hierro y estaño sobre un sustrato de acero de embalaje**

30 Prioridad:

06.10.2010 EP 10013351

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2015

73 Titular/es:

TATA STEEL IJMUIDEN BV (100.0%)
Wenckebachstraat 1
NL-1951 JZ Velsen-Noord, NL

72 Inventor/es:

ORTEGIES ZWART, ILJA y
WIJENBERG, JACQUES HUBERT OLGA JOSEPH

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 529 122 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

Proceso para producir una capa de hierro y estaño sobre un sustrato de acero de embalaje

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se relaciona con un proceso de producción para producir una capa de aleación de hierro y estaño sobre un sustrato de acero de embalaje y con un sustrato provisto con la capa.

Los productos laminados con estaño incluyen hojalata, acero recubierto con cromo electrolítico (ECCS, también conocido como acero libre de estaño o TFS), y lámina negra, el acero no recubierto. Los aceros de embalaje son normalmente proporcionados como hojalata o como TFS, sobre los cuales puede ser aplicado un recubrimiento orgánico. En el campo de los aceros de embalaje existe un incentivo creciente para reducir la cantidad de estaño usado para la hojalata debido al incremento del costo de las materias primas y agotamiento de recursos y reducción de la huella de carbono. La producción de TFS comúnmente implica el uso de cromo hexavalente, el cual es una sustancia peligrosa que es potencialmente peligrosa para el ambiente y constituye un riesgo en términos de la seguridad del trabajador. Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar recubrimientos metálicos alternativos que puedan reemplazar a la hojalata y TFS convencionales, sin la necesidad de recurrir al uso de cromo hexavalente y minimizar, o aún eliminar el uso del estaño.

El acero de embalaje es generalmente proporcionado como productos laminados de estaño de una sola o doble reducción. El producto de una Sola Reducción (SR) es laminado en frío directamente hasta el calibre final, entonces recocido por recristalización. La recristalización es llevada a cabo por medio de un recocido continuo o recocido en lotes al material laminado en frío. Después del recocido, el material usualmente es laminado por templado, aplicando típicamente una reducción de espesor 1-2%, para mejorar las propiedades del material. Al producto Doblemente Reducido (DR) se le da una primera reducción en frío para alcanzar un calibre intermedio, recocido por recristalización y entonces se le da otra reducción en frío hasta el calibre final. El producto de DR resultante es más rígido, más duro, más fuerte que el SR, permitiendo a los usuarios utilizar aceros de mayor calibre en su aplicación. Esos aceros de embalajes no recubiertos, laminados en frío, recocidos por recristalización SR y DR son referidos como lámina negra.

La hojalata se caracteriza por su excelente resistencia a la corrosión y capacidad de soldadura. El TFS típicamente tiene excelente adhesión a recubrimientos orgánicos y retención de la integridad del recubrimiento a temperaturas que exceden la temperatura de fusión del estaño. La hojalata es distribuida con un intervalo de pesos de recubrimiento normalmente entre 1.0 y 11.2 g/m², los cuales son usualmente aplicados por deposición electrolítica. El Acero Recubierto con Cromo Electrolítico (ECCS) o Acero Libre de Estaño (TFS) consiste en un producto de lámina negra que ha sido recubierto con una capa de metal de cromo revestida con una película de óxido de cromo, ambas aplicadas por deposición electrolítica. El TFS también puede ser provisto con una gama de pesos de recubrimiento para ambos del recubrimiento de metal y óxido de cromo, típicamente fluctuando entre 20-110 y 2-20 mg/m², respectivamente. Tanto la hojalata como el TFS pueden ser entregados con una especificación de recubrimiento igual para ambos lados de la tira de acero, o con diferentes pesos de recubrimiento por lado, siendo lo último referido como una tira recubierta diferencial. Los recubrimientos de material alternativos basadas en bajas cantidades de estaño, para reemplazar la hojalata y la TFS convencionales, deberán ser capaces de igualar las propiedades de desempeño del producto características requeridas por cada sustitución.

La reducción del peso del recubrimiento de estaño de la hojalata producida de manera convencional, que implica que el flujo de fusión de recubrimiento de estaño electrodepositado, sea inferior de aproximadamente 1 g/m² conduce a un deterioro del desempeño del producto en términos de resistencia a la corrosión y compresión del intervalo de soldadura. Esta observación ha dado como resultado composiciones de producto y rutas de proceso alternativas que pueden retener el desempeño del producto de hojalata, reduciendo a la vez los pesos aplicados de recubrimiento de estaño. Los ejemplos incluyen aplicación de recubrimiento delgados de níquel (por ejemplo, espesor de recubrimiento de níquel de entre 10-20 mg/m²) antes del recubrimiento con estaño para asegurar la retención de la resistencia a la corrosión e intervalo de soldadura a pesos de recubrimiento de estaño inferiores a 1 g/m².

Sin embargo, debido a la presencia de una capa de estaño pasivado, no aleado, libre cerca de la superficie externa del producto de esos materiales son inadecuados para reemplazar el TFS puesto que la adhesión a recubrimientos orgánicos y retención de la integridad del recubrimiento a temperaturas que excedan la temperatura de fusión del estaño es insuficiente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El objetivo de la invención es proporcionar un proceso para producir un recubrimiento sobre un sustrato de acero de embalaje, que requiere una cantidad muy baja de estaño, el cual puede ser usado, potencialmente en conjunto con adicionalmente una capa de conversión aplicada, como alternativa al TFS.

También es el objetivo de la invención proporcionar un proceso para producir un recubrimiento sobre un sustrato de acero de embalaje, que requiere una cantidad muy baja de estaño, el cual puede ser usado

como una alternativa sustentable a la hojalata convencional.

También es un objetivo de la invención proporcionar un sustrato que ofrece buena adhesión a recubrimientos orgánicos.

También es un objetivo de la invención proporcionar un sustrato con propiedades mecánicas mejoradas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un primer aspecto de la invención se proporciona un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje que comprende 1, un sustrato de acero de una sola reducción recocida por recristalización (lámina negra SR) o 2. un sustrato doblemente reducido el cual fue sometido a recocido por recristalización entre el primero y segundo tratamientos de laminación en frío (lámina negra DR), donde uno o ambos lados del sustrato de lámina negra SR o DR son recubiertos con una capa de aleación de hierro-estaño la cual contiene al menos 80% en peso (% p) de FeSn (50 at.% de estaño y 50% de hierro) y donde la capa de aleación de hierro-estaño fue formada por difusión recociendo una capa de estaño electrodepositada a una temperatura T_a de al menos 513°C durante un tiempo de recocido t_a suficiente para convertir la capa de estaño en la capa de aleación de hierro-estaño, seguido por enfriamiento rápido en un medio de enfriamiento no oxidante manteniendo a la vez el sustrato recubierto en una atmósfera de gas reductor o inerte antes del enfriamiento, para obtener un óxido en la superficie robusta, estable.

El FeSn es el compuesto que tiene 50% atómico (at.%) de estaño y 50 at.% de hierro. La intención de los inventores es que la capa de hierro-estaño consista sustancialmente o completamente de FeSn. El desempeño de la adhesión y corrosión del sustrato recubierto puede ser mejorado aplicando una capa de conversión sobre la superficie externa de la aleación de hierro-estaño, excluyendo específicamente el uso de cromo o cromatos hexavalentes. Este sustrato puede ser usado para reemplazar el TFS considerando las grandes similitudes en el desempeño del producto debido a que su adhesión a recubrimientos orgánicos, resistencia a la corrosión y retención de la integridad del recubrimiento a ciertas temperaturas excede la temperatura de fusión del estaño. Esto último es particularmente importante cuando se aplica un recubrimiento polimérico por ejemplo o recubrimiento por extrusión o laminación debido a que la temperatura de la superficie del sustrato de metal en esos procesos puede exceder muy bien la temperatura de fusión del estaño, la cual es de aproximadamente 232°C.

La US3285790 describe un proceso para el recocido continuo de acero completamente duro recubierto con estaño, el cual ha sido recubierto con estaño entre dos pasos de laminación en frío, para ofrecer una ruta más económica para la producción de hojalata delgada, con calibres de acero entre 0.025-0.22 mm (0.001 pulgadas – 0.0088 pulgadas). El proceso de recocido continuo descrito en la US3285790 tiene como propósito principal alcanzar la recristalización de la masa de acero e implica calentar la tira a temperaturas entre 649 y 982 °C (de 1200 a 1800°F). Esas temperaturas de recocido alta no dan como resultado una capa de FeSn de acuerdo con nuestra invención sino una capa de aleación de hierro-estaño mezclada, la cual se reporta muy dura y frágil y no resiste bien la flexión.

En la US3174917 se proporciona una capa de estaño sobre un sustrato completamente duro. Esto necesita el recocido del acero a una combinación de temperatura y tiempo adecuada para inducir la recristalización. Este tratamiento por lo tanto obviamente afectará las propiedades del sustrato. De acuerdo con nuestra invención la recristalización óptima puede ser combinada con el recocido por difusión óptimo debido a que el recocido por recristalización y el recocido por difusión se desacoplan. Esto ofrece la oportunidad de seleccionar las condiciones de recocido por recristalización más adecuadas para el sustrato completamente duro (por ejemplo, como el recocido por lotes o continuo, usando varios perfiles de tiempo-temperatura) para crear las propiedades mecánicas óptimas de la masa de acero (llamada lámina negra después del recocido), optimizando por separada las condiciones de proceso para el recocido por difusión del sustrato de lámina negra recubierto con estaño para crear el recubrimiento de aleación hierro-estaño óptimo. Además, en contraste con la US3174917, nuestra invención permite la fabricación de productos de acero de embalaje de tipo DR. Siguiendo la US3174917, el sustrato recubierto con aleación hierro-estaño producido después del recocido continuo deberá ser laminado en frío una segunda vez para crear un producto con propiedades del tipo DR de la masa de acero. Sin embargo, el recubrimiento de aleación de hierro-estaño se fracturará severamente como resultado de la gran deformación aplicada durante el segundo paso de laminación en frío deteriorando fuertemente las propiedades de desempeño del recubrimiento. La US4487663 describe la fabricación de acero recubierto con aleación de hierro-estaño, la cual específicamente requiere el uso de tratamiento con dicromato catódico para formar una película de óxido sobre la capa de aleación de hierro-estaño. El uso de ese tratamiento de dicromato es excluido específicamente en nuestra invención. Los inventores han tenido éxito en la creación de un recubrimiento de metal alternativo para TFS o hojalata para aceros de embalaje proporcionando una capa de aleación de hierro-estaño densa y homogénea sobre productos de lámina negra SR o DR pero sin importar si el recocido por recristalización es efectuada por lotes o de manera continua antes del recocido por difusión (véase la figura 4). Esta capa de aleación de hierro-estaño puede ser producida usando menos de 1 g/m² de metal de estaño. La resistencia a la corrosión de esta capa de hierro-estaño es excelente cuando se compara con la TFS y con la de la hojalata si está última es producida usando un peso de recubrimiento de estaño inicial similar. Además, el recubrimiento de aleación de hierro-estaño no cambia físicamente o en términos de la composición química después de exponerse a temperaturas entre 200 y 600°C, en contraste con la hojalata

convencional. Esto es particularmente ventajoso si el sustrato es provisto con un recubrimiento orgánico adicional que pueda, por ejemplo, ser aplicado por laminación térmica que implique temperatura de sustratos superiores a 200°C. Se encontró que la adhesión en seco de los recubrimientos orgánicos al recubrimiento de aleación hierro-estaño era excelente. Esto se atribuyó a la composición de la capa de óxido de hierro-estaño mezclada muy delgada presente sobre la superficie externa. Se encontró que esta capa de óxido mezclado era extremadamente robusta en término del espesor y composición y aún después de la exposición en pruebas de almacenamiento aceleradas a un ambiente de alta humedad y a temperaturas elevadas. Se encontró aún que después de remover activamente la capa de óxido natural por un tratamiento de reducción catódica en una solución de carbonato de sodio, la capa de óxido natural retorno espontáneamente a su estado anterior antes de este tratamiento después de solo un pequeño periodo de tiempo y entonces permanece estable. Esos resultados muestran que no se requiere aplicar un tratamiento de pasivación, por ejemplo aplicando un proceso con dicromato basado en cromo hexavalente, para detener el crecimiento de la capa de óxido mezclada. Para obtener esas propiedades es esencial que la aleación de hierro-estaño predominante y preferiblemente solo consista de FeSn. En contraste con TFS, el sustrato recubierto de acuerdo con la invención proporciona soldadura que resiste en calor y de este modo puede ser usado para producir latas soldadas de tres piezas.

Los inventores encontraron que es necesario recocer por difusión un sustrato de lámina negra recubierto con estaño una temperatura (T_a) de al menos 513°C para obtener la capa de recubrimiento de acuerdo con la invención. El tiempo de recocido por difusión (t_a) a la temperatura de recocido por difusión T_a se elige de modo que se obtenga la conversión de la capa de estaño en la capa de hierro-estaño. De manera predominante y preferiblemente el único componente de la aleación de hierro-estaño en la capa de hierro-estaño es FeSn (es decir 50 por ciento atómico (at.%) de estaño y 50 at.% de hierro). Deberá notarse que la combinación del tiempo y la temperatura de recocido por difusión son intercambiables en cierto grado. Una T_a alta y una t_a corto da como resultado la formación de la misma capa de aleación de hierro-estaño que una T_a baja y una t_a más prolongado. La T_a mínima de 513°C es requisito, debido a que temperaturas más bajas de lo deseado no se forma la capa de FeSn (50:50). También el recocido por difusión no tiene que ser a una temperatura, constante pero el perfil de temperatura también puede ser tal que se alcance una temperatura pico. Es importante que la temperatura mínima de 513°C sea mantenida durante un tiempo suficientemente largo para lograr la cantidad deseada de FeSn en la capa de difusión de hierro-estaño. De este modo el recocido por difusión puede tomar lugar a una temperatura constante T_a durante un cierto periodo de tiempo, o el recocido por difusión puede, por ejemplo implicar una temperatura de metal pico T_a . En este caso la temperatura de recocido por difusión no es constante. Se encontró que es preferible usar una temperatura de recocido por difusión T_a de entre 513 y 645°C, preferiblemente entre 513 y 625°C. Una T_a limita el riesgo de afectar las propiedades mecánicas masivas del sustrato durante el recocido por difusión.

Es una ventaja significativa que el tratamiento de recocido para formar la capa de FeSn no pretenda causar recristalización del sustrato de acero. En la invención, el sustrato ya ha sido sometido a recristalización antes del recubrimiento con estaño. En consecuencia, el proceso de acuerdo con la invención también es aplicable a lámina negra (BA) recocida por recristalización por lotes debido a la separación del recocido por recristalización en el tratamiento de aleación por recocido por difusión. Esto hace el proceso interesante para la producción de grados de elementos reducidos (DR) o grados laminados por templado pesado, debido a que el tratamiento de recocido por recristalización toma lugar entre dos reducciones, y el recocido por difusión toma lugar únicamente después del revestimiento con estaño después de la segunda reducción. Los sustratos SR ya han sido recristalizados antes de proporcionar la capa de estaño sobre uno o ambas superficies. El sustrato puede ser grados de acero bajo en carbono, extrabajo en carbono o ultrabajo en carbono convencionalmente usados para productos laminados de estaño.

El sustrato no es sometido a reducciones exhaustivas adicionales en el espesor después de formar la capa de FeSn. Una reducción mayor en el espesor puede hacer que la capa de FeSn desarrolle fracturas. La reducción como resultado de laminado por templado (si se requiere) y las reducciones a las que es sometido el material durante la producción de las aplicaciones de embalaje no hacen que se formen esas fisuras, o si se forman afectan de manera adversa el desempeño del sustrato recubierto. Las reducciones por laminación de templado son normalmente entre 0 y 3%.

En una modalidad preferida la capa de difusión hierro-estaño contiene al menos 85 % en peso de FeSn, preferiblemente al menos 90% en peso, de manera más preferible al menos 95% en peso. Esta es la modalidad donde la aleación de hierro-estaño es una aleación de una sola fase que consiste sustancial o completamente de FeSn. Obviamente, debido a fluctuaciones en las condiciones de proceso puede existir una ligera formación no intencional de otros compuestos de Fe y Sn, pero la intención es lograr un porcentaje en peso tan alto como sea posible de la fase de aleación de FeSn y una sola fase en la capa de recubrimiento de la aleación hierro-estaño,

Además de permitir el proceso de aleación de la superficie por recocido por difusión toma lugar, este tratamiento con calor también afecta las propiedades mecánicas del sustrato de la masa de acero, lo cual es el resultado de una combinación del envejecimiento del material y los efectos de recuperación. El impacto sobre las propiedades mecánicas del sustrato masivo de acero varía con la composición del acero, por ejemplo, contenido de

carbono del acero, y la historia de procesamiento mecánico del material, por ejemplo la cantidad de reducción por laminado en frío, recocido por lotes o continuo. Se encontró que la microestructura del sustrato de acero no cambia después de una exposición corta a temperaturas elevadas, es decir, entre 513 a 625°C requerida para crear la aleación de la superficie de hierro-estaño. En el caso de aceros bajo en carbono (típicamente de 0.05 a 0.15% en peso de C) o aceros con carbono extrabajo (típicamente de 0.02 a 0.05% en peso de C) la deformación y resistencia final pueden verse afectados, como resultado del paso de carbono a solución. También, se observó una cantidad variable de alargamiento del límite elástico después de ese tratamiento con calor, para grados de acero al carbón CA y BA. Este efecto de alargamiento del límite elástico puede ser suprimido por laminado por templado. De manera interesante, la capacidad de formación de grados de acero DR puede mejorar significativamente como resultado del tratamiento con calor. Este efecto es atribuido a la recuperación del acero deformado, el cual normalmente es recocido después de la segunda operación de laminación en frío, y que conduce a valores de alargamientos mejorados. Este efecto de recuperación se une más pronunciado con el incremento de la reducción aplicada de la segunda operación de laminación en frío.

En una modalidad de la invención el sustrato consiste de un acero ultrabajo en carbono libre de intersticio, como acero libre de intersticio estabilizado con titanio o estabilizado con titanio-niobio. Usando aceros libres de intersticio (IF) ultrabajo en carbono, como acero ultrabajo en carbono estabilizado con titanio o titanio y niobio, los aspectos benéficos del proceso de recocido o las propiedades mecánicas, incluyendo el efecto de recuperación de sustratos de DR, el sustrato de acero masivo puede ser retenido sin la desventaja potencial del envejecimiento en carbono o nitrógeno. Esto es atribuido al hecho de que en el caso de aceros IF todo el carbono intersticial y el nitrógeno presente en la masa de acero se unen químicamente, evitando que pase a la solución durante el recocido. Durante experimentos de recocido por difusión, no se observaron efectos de envejecimiento de los aceros IF.

En una modalidad de la invención el sustrato recubierto es provisto además con un recubrimiento por conversión para reducir la sensibilidad a la corrosión por picadura del material y mejorar la adhesión a recubrimientos orgánicos, preferiblemente donde el sustrato recubierto es pretratado primero para incrementar la tensión superficial de la superficie externa antes de la aplicación de un recubrimiento de conversión.

Se encontró que la adhesión en húmedo de recubrimientos orgánicos al recubrimiento de aleación de hierro-estaño podría mejorar aún más aplicando una capa de conversión en la parte superior del óxido de superficie mezclado. El desempeño de la adhesión en húmedo ha sido determinado por ejemplo exponiendo el material recubierto orgánico a varios medios de esterilización, usados para simular condiciones de proceso aplicadas cuando se llenan latas con alimentos para humanos y mascotas. La adhesión en húmedo de lacas y polímeros termoplásticos, como el PET, mejoró aplicando compuestos comercialmente disponibles como el Granodine^{MR} (Henkel) o productos del tipo del Oxasilan® (Chemetall) cuando la exposición de muestras recubiertas orgánicas a proceso de esterilización implica ácido acético o cisteína. La adhesión en húmedo también mejoró después de un tratamiento catódico de una superficie activada con electrolito de 10mM de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ a 20°C (pH ajustado a 2.3 agregando solución de ácido sulfúrico), por lo que se aplicó una densidad de corriente de 2.5 A/dm² durante 5 s. También son posibles otras modalidades de este tratamiento de conversión, por ejemplo, el uso de otra sal como fuente de iones de cromo trivalente en el electrolito, diferente densidad de corriente o un tiempo de tratamiento diferente.

De manera sorprendente, se notó que el recubrimiento de aleación de hierro-estaño de acuerdo con los inventores también es muy resistente a las manchas con azufre. Un aspecto bien conocido con la hojalata convencional es que durante la esterilización de productos alimenticios que contienen azufre (como en la esterilización que implica cisteína), puede ocurrir manchado de la superficie como resultado de la formación de sulfuro de estaño. Aparentemente, este recubrimiento de aleación de hierro-estaño es impermeable a las manchas con sulfuro, sin importar la presencia de una capa de conversión adicional, aún a temperaturas de esterilización elevadas de 131°C como las usadas en el procesamiento de alimentos para mascotas.

Aunque el mecanismo no es aún completamente entendido, se cree que el efecto del pretratamiento puede no ser un efecto pasivante, sino un efecto protector y también conducido a una mejor adhesión.

Para la aplicación de un recubrimiento de conversión puede ser usada la inmersión, rocío o deposición auxiliada electroquímicamente, aunque algunas químicas de recubrimiento de conversión requieren secado después de la aplicación. Se encontró que la aplicación homogénea de varias capas de conversión podría ser mejorada pretratando el recubrimiento de aleación de hierro-estaño para incrementar el nivel de tensión superficial de la superficie externa. Este pretratamiento puede consistir de varios métodos como inmersión en un fluido de grabado ácido, por ejemplo una solución de ácido sulfúrico, seguido de enjuague en agua, o aplicación de una llama, tratamiento de corona o plasma y la elección de cual método usar depende del tipo de capa de conversión usada. Los inventores encontraron que un pretratamiento eficiente consistió de sumergir el sustrato provisto con el recubrimiento de aleación de hierro-estaño en una solución de carbonato de sodio durante un tiempo breve, típicamente un segundo, haciendo a la vez pasar una corriente catódica a través de un sustrato a una densidad de corriente de 0.8 A/dm².

Un beneficio adicional de aplicar una capa de conversión en la parte superior de la aleación de hierro-estaño es que se suprime la corrosión por picadura y deslaminación catódica.

En otra modalidad preferida de la invención, se proporciona un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje donde el sustrato recubierto es provisto además con un recubrimiento orgánico, que consiste de cualquiera de un recubrimiento polimérico de una sola capa o múltiples capas termoendurecible (es decir, laca) o termoplástico. La alta temperatura de fusión de la aleación de hierro-estaño hace al sustrato recubierto extremadamente adecuado para el recubrimiento con una capa polimérica, ya sea por extrusión directa, extrusión seguida de laminación o laminación de película puesto que la temperatura requerida para que el polímero se adhiera al sustrato puede exceder fácilmente la temperatura de fusión de una capa de estaño convencional, como cuando se aplica PET en un proceso convencional. Esta es una clara ventaja del sustrato recubierto de acuerdo con la invención.

En una modalidad preferida de la invención, el sustrato recubierto es provisto con una segunda capa de estaño, la cual es opcionalmente refluida, y en la cual opcionalmente se aplica un tratamiento de pasivación libre de cromo hexavalente. Se aplica una capa de estaño adicional sobre la parte superior de la capa de aleación, preferiblemente por electrodeposición, la cual puede ser fundida posteriormente, y a la cual se aplica un tratamiento de pasivación, excluyendo específicamente el uso de cromo o cromatos hexavalente, para evitar la oxidación adicional de la superficie de estaño. Este sustrato puede ser usado como un sustituto más sustentable para la hojalata convencional cuando se requiera significativamente menos estaño para lograr un desempeño de productos similar, y que excluye el uso de cromo o cromatos hexavalentes.

En una modalidad preferida de la invención, el peso de requerimiento de estaño inicial, antes del recocido para formar la capa de aleación de hierro-estaño es a lo más de 1,000 mg/m², preferiblemente entre 100 y 600 mg/m² de sustrato. Este es al menos un factor 3 menor que la hojalata convencional y por lo tanto da como resultado ahorros significativos tanto de la electricidad (emisiones de carbono!) y uso de estaño.

En una modalidad preferida de la invención se proporciona un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje, donde el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento polimérico que comprende una o más capas que preferiblemente comprenden poliéster, poliolefina, poliimida, o copolímeros de los mismos, o mezclas de los mismos. Lograr una excelente adhesión del recubrimiento termoplástico al sustrato de acero es muy importante para obtener un buen desempeño, por ejemplo, como buena resistencia a la corrosión. Hasta ahora, el ECCS ha sido el sustrato de elección para usarse con recubrimientos termoplásticos debido a sus propiedades de adhesión sin rival. Sin embargo, como se mencionó al principio, el problema con el ECCS es que se requiere el uso de cromo hexavalente para su producción. A pesar de los esfuerzos significativos de investigación no ha sido encontrada aún una ruta de producción alternativa que conduzca a una solución alternativa económica, técnica y ambientalmente adecuada. La capa de difusión de hierro-estaño de acuerdo con la invención proporciona excelente adhesión a recubrimientos poliméricos sin ningún tratamiento que implique los compuestos químicos peligrosos anteriormente mencionados.

En una modalidad preferida de la invención se proporciona un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje donde el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento polimérico que comprende una o más capas que comprenden poliéster como PET y/o PBT o, poliolefinas como PE o PP, o copolímeros de los mismos, o mezclas de los mismos. El uso de esos sistemas de recubrimiento poliméricos conocidos sobre el nuevo sustrato proporciona una excelente combinación de propiedades. El hecho de que la temperatura de fusión de la capa de aleación de hierro-estaño sea muy alta da como resultado un fácil procesamiento a las temperaturas elevadas necesarias para laminar algunos de los sistemas poliméricos como las poliimidas y poliésteres.

En una modalidad preferida de la invención se proporciona un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje, donde ambos lados del sustrato de acero son recubiertos con una capa de difusión de hierro - estaño. El sustrato también puede ser aplicado sobre los dos lados del envase, es decir, que el lado que quede del lado del envase y el exterior son ambos provistos con la capa de aleación de hierro-estaño. Esto significa que la cantidad de estaño sobre ambos lados puede ser minimizada, y la protección contra la corrosión o deterioro estético del exterior del envase es evitada por las buenas propiedades de corrosión de la capa de hierro-estaño opcionalmente también provista con un recubrimiento superior orgánico como una capa de recubrimiento polimérica o una laca. La capa de aleación de hierro-estaño también puede ser parte del sistema de recubrimiento de una tira recubierta diferente.

En un segundo aspecto, el proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje produciendo una capa de aleación de hierro-estaño sobre un sustrato de acero de lámina negra comprende los pasos de:

- Proporcionar un sustrato de acero de lámina negra SR o DR adecuado para el revestimiento de estaño electrolítico;

• Proporcionar una primera capa de estaño sobre uno o ambos lados del sustrato de acero lámina negra en un primer paso de electrorrevestimiento, preferiblemente donde el peso del recubrimiento es a lo más 1,000 mg/m², preferiblemente entre 100 y 600 mg/m² de la superficie del sustrato;

• Recocer por difusión el sustrato de lámina negra provista con la capa de estaño en una atmósfera de gas reductor a una temperatura de recocido (T_a) de al menos 513 durante un tiempo suficiente para convertir la primera capa de estaño en una capa o capas de aleación de hierro-estaño para obtener una capa de aleación de hierro-estaño que contenga al menos 80 por ciento en peso (% p) de FeSn (50 at. % de estaño y 50% at. % de hierro);

• enfriar rápidamente el sustrato con la capa de aleación de hierro-estaño (s) en un medio de enfriamiento inerte, no oxidante, manteniendo a la vez el sustrato recubierto en una atmósfera de gas reductor o inerte antes del enfriamiento, para obtener un óxido de superficie robusto, estable.

El proceso de acuerdo con la invención puede ser incorporado en una línea de revestimiento de estañado estándar modificada. La temperatura T_a de al menos 513°C asegura que la fase de aleación de hierro - estaño se forma rápidamente. La cantidad de estaño necesario sobre cada superficie para formar una capa de aleación de hierro-estaño densa y cerrada es preferiblemente a lo más de 1000 mg/m² y los inventores encontraron que es preferible usar entre 100 y 600 mg/m² de superficie del sustrato. Se encontró que es preferible usar una temperatura de recocido por difusión T_a entre 513 y 645°C, preferiblemente de entre 513 y 625°C. Una T_a menor limita el riesgo de afectar las propiedades mecánicas aparentes del sustrato durante el recocido por difusión.

En una modalidad preferida se proporciona un proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje donde la relación de hierro a estaño en la aleación de hierro-estaño es de aproximadamente 1. Como se describió aquí anteriormente, la formación de FeSn en una relación de 1:1 en at.% es preferible, debido a que da como resultado una capa densa y más cerrada, la cual no tiene fisuras, es resistente a la deformación, y proporciona excelente adhesión.

En una modalidad preferida se proporciona un proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje donde el recocido por difusión es efectuado inmediatamente después de terminar el primer paso de revestimiento con estaño, y/o donde el recocido por difusión comprende un calentamiento muy rápido superior a 300°C/s en una atmósfera que contenga hidrógeno, como HNX, a una temperatura entre 550 y 625°C, y/o donde el recocido por difusión es seguido por un enfriamiento rápido a una velocidad de enfriamiento de al menos 100°C/s, y/o donde el enfriamiento sea preferiblemente efectuado a una atmósfera reductora o inerte, como una atmósfera de helio, nitrógeno o HNX. El enfriamiento híbrido como el enfriamiento inicial con nitrógeno, por ejemplo, de la temperatura superior a 300°C seguido por una extinción con agua también proporciona una buena calidad de superficie. Se encontró que el enfriamiento en aire conducía a un crecimiento del óxido exhaustivo e indeseable sobre la capa de FeSn conduciendo a propiedades de adhesión malas.

En una modalidad de la invención, el enfriamiento rápido es logrado por medio de extinción con agua, donde el agua para la extinción tiene una temperatura entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición, preferiblemente donde el agua usada para la extinción tiene una temperatura entre 80°C y la temperatura de ebullición, preferiblemente entre 85°C y la temperatura de ebullición. El contenido de oxígeno disuelto en el agua deberá ser tan bajo como sea posible.

En una modalidad de la invención se proporciona un proceso donde:

• el recocido por difusión es efectuado inmediatamente después de terminar el primer paso de revestimiento con estañado, y/o

• el proceso de recocido por difusión utiliza una velocidad de calentamiento que preferiblemente excede de 300°C/s, preferiblemente en una atmósfera que contiene HNX, como una que contiene 5% en peso de hidrógeno, preferiblemente a una temperatura entre 550 y 625°C, y/o

• el recocido por difusión es seguido directamente por enfriamiento rápido a una velocidad de enfriamiento de al menos 100°C/s, preferiblemente de al menos 300°C/s, y/o

• el enfriamiento es efectuado preferiblemente en un medio reductor o inerte, como una atmósfera de HNX o nitrógeno y/o

• el enfriamiento es efectuado preferiblemente aplicando una extinción con agua caliente, con una temperatura del agua de 85°C, manteniendo a la vez el sustrato con la capa de aleación de hierro-estaño protegida del oxígeno manteniendo una atmósfera de gas inerte o reductor, como gas HNX, antes de la extinción.

Se encontró que el enfriamiento en aire conducía a un crecimiento de óxido exhaustivo e indeseable en la parte superior de la capa de aleación de FeSn conduciendo a malas propiedades de adhesión. Además, se encontró que el enfriamiento en aire seguido por extinción en agua no únicamente conducía a una formación exhaustiva de óxidos de superficie, sino que también hace que el material se deformara a través de la formación de los llamados ciclos de enfriamiento. El enfriamiento híbrido como el enfriamiento inicial con gas nitrógeno, por ejemplo de la temperatura de recocido a 300°C seguido por una extinción con agua hasta alcanzar temperaturas ambiente también proporcionó buenos resultados, proporcionando una capa de aleación FeSn con una pequeña cantidad de óxidos de superficie. Los inventores encontraron que un método de enfriamiento muy eficiente es extinguir el sustrato caliente y recubierto directamente después del recocido por difusión en un baño de agua

asegurando a la vez que el sustrato no entre en contacto con el oxígeno antes de la extinción, por ejemplo manteniendo el sustrato en una atmósfera de gas inerte o reductor antes de extinguir en agua. Es importante que el agua tenga un contenido de oxígeno disuelto tan bajo como sea posible para evitar la oxidación de la superficie. Fue encontrado por los inventores que es benéfico usar agua con una temperatura elevada para extinguir el sustrato recubierto. Si la temperatura del agua es demasiado baja, como a temperatura ambiente, el enfriamiento del sustrato aparentemente deja de ser homogénea, conduciendo a un pandeo del sustrato. Usando temperaturas de agua elevadas, por ejemplo 80 u 85°C, el pandeo del sustrato debido al enfriamiento no uniforme puede ser evitado. Se encontró que este concepto de proceso permite enfriar el sustrato caliente a velocidades de enfriamiento muy altas que excedan de 300 o 350°C/s, sin afectar negativamente las propiedades del óxido de superficie o forma del sustrato. Otra opción es aplicar métodos de convección forzada durante la extinción, como usando un arreglo optimizado de boquillas de rocío dirigidas a la superficie de la tira, para rociar agua de enfriamiento sobre la tira para lograr una velocidad de enfriamiento más homogénea sobre la superficie de la tira. Este método permite el uso de temperaturas de agua más bajas, sin incrementar el riesgo de pandeo de la tira. Preferiblemente la temperatura del agua en esta opción es inferior a 80°C, de manera más preferible entre 30° y 70°C. Otra opción es emplear enfriamiento indirecto usando rodillos de enfriamiento. Este método tiene la ventaja de evitar el contacto directo del medio de enfriamiento con la tira, lo cual claramente simplifica el problema de tener que mantener una atmósfera de gas no oxidante, enfriando a la vez el sustrato. En una modalidad preferida, la temperatura de recocido máxima se limita a 615°C. Los inventores encontraron que el contenido de FeSn más alto en la capa de aleación de hierro-estaño para temperaturas de recocido fluctúa de 550°C hasta solo por encima de 600°C.

En una modalidad preferida se proporciona un proceso para producir un sustrato recubierto para embalaje, donde el tiempo a T_a es a lo más de 4 segundos, preferiblemente a lo más de 2 segundos, y de manera más preferible donde no existe tiempo muerto a T_a . En el último caso el recocido por difusión toma lugar calentando el sustrato a la temperatura de metal pico de T_a después de lo cual el sustrato es enfriado. El tiempo muerto corto a T_a permite la producción de la capa de aleación de hierro-estaño en una línea de revestimiento de estaño convencional apropiadamente modificada y, además, el riesgo de afectar de manera adversa las propiedades mecánicas aparente del sustrato se minimiza.

En una modalidad se proporciona un proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje, donde la capa de aleación de hierro-estaño es recubierta con una segunda capa de estaño en un segundo paso de revestimiento con estaño sobre uno o ambos lados del sustrato, opcionalmente seguido por un paso de fusión y/o un tratamiento de pasivación de la segunda capa de estaño. Este proceso produce un producto de hojalata casi convencional, pero con un peso de estaño por unidad de superficie significativamente menor. El tratamiento de pasivación opcional es un tratamiento de pasivación libre de cromo hexavalente.

La aplicación de una capa de estaño adicional en la parte superior de la aleación de hierro-estaño puede ser realizado por un segundo paso de revestimiento con estaño, precedido por inmersión de la tira recubierta con aleación de hierro-estaño en una solución ácida, por ejemplo, como una solución de ácido sulfúrico, para activar la superficie antes de la electrodeposición. El producto resultante puede ser usado directamente para fabricar latas, pero requiere la aplicación de un tratamiento de pasivación para evitar el crecimiento excesivo de los óxidos de estaño sobre la superficie. Como se mencionó anteriormente, para este propósito, pueden ser usados tratamientos de pasivación libres de cromo hexavalente. En efecto, también puede ser usada una pasivación alternativa para hojalata convencional en combinación con productos bajos en estaño sobre la base del uso de recubrimientos de aleación de hierro-estaño con un contenido de hierro de 50 at.%. En lugar de aplicar directamente un tratamiento de pasivación, la segunda capa de metal de estaño también puede ser fundida, aplicando métodos de procesamiento estandarizados para hojalata convencional, por ejemplo, aplicación de un flujo de fusión subsecuente, usando calentamiento con resistencia eléctrica o calentamiento por inducción. Después de la fusión la superficie necesita ser pasivada como se describió al principio.

En una modalidad preferida se proporciona un proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje, donde la capa de aleación de hierro-estaño o ambas capas de aleación de hierro-estaño es/son recubiertas con una capa de conversión y/o donde el sustrato recubierto está provisto con un recubrimiento orgánico, que consiste de un recubrimiento polimérico de una sola o capas múltiples termoendurecible (es decir, laca) o termoplástico.

Se encontró que bajo ciertas circunstancias, es ventajoso pretratar una capa de difusión de hierro-estaño antes de aplicar la capa de recubrimiento polimérico como se describió anteriormente. Se cree que el efecto del pretratamiento puede no ser un efecto de pasivación, sino un efecto de protección y que también conduce a una mejor adhesión. Debe notarse nuevamente que la producción del producto y el proceso de acuerdo con la invención se logra sin compuestos de cromato o tratamientos cromantes en cualquier etapa.

En una modalidad de la invención, el tratamiento de recocido por difusión para formar la capa de aleación de hierro – estaño, está adaptada para promover el envejecimiento en el sustrato de SR o sustrato de DR y/o recuperar el sustrato de DR.

En un tercer aspecto, un aparato para producir una tira de sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje produciendo una capa de aleación de hierro – estaño sobre un sustrato de acero de embalaje comprende:

- Una o más células de revestimiento con estañado para proporcionar a la tira una primera capa de estaño sobre uno o ambos lados, opcionalmente seguidas por uno o más tanques de enjuague para remover el exceso de electrolito;
- Seguidos por una sección de calentamiento para el recocido por difusión de la primera capa de estaño a una temperatura T_a durante un tiempo de recocido t_a suficiente para convertir la primera capa de estaño en una capa o capas de aleación de hierro - estaño seguida por una sección de enfriamiento rápido, preferiblemente donde la velocidad de calentamiento de la sección de calentamiento es de al menos 300°C/s, y/o donde la atmósfera en la sección de calentamiento es una atmósfera que contiene hidrógeno, como HNX;
- Opcionalmente seguida por una o más células de recubrimiento con estañado, estando opcionalmente las células de recubrimiento con estaño adicionalmente precedidas por una sección de pretratamiento para activar la superficie de la aleación de hierro - estaño, para proporcionar a la tira una segunda capa de estaño sobre uno o ambos lados, opcionalmente seguida por uno o más tanques de enjuague para remover el exceso de electrolito;
- Opcionalmente seguidos por una sección de fusión para fundir y fusionar la segunda capa de estaño;
- Seguida por enfriamiento rápido donde la velocidad de enfriamiento después del calentamiento es preferiblemente de al menos 100°C/s;
- Opcionalmente seguido por una sección de pasivación, por ejemplo, para aplicar una capa de pasivación libre de cromo hexavalente.

Deberá notarse que los procesos descritos son muy compactos y pueden ser equipados de manera relativamente fácil en líneas de revestimiento con estaño electrolíticas existentes, ofreciendo ventajas significativas en términos de facilidad de construcción y costos.

Deberá notarse que la producción del producto y el proceso de acuerdo con la invención no implican compuestos de cromato o tratamientos cromantes, como la pasivación con cromato en una etapa.

En una modalidad preferida se proporciona un proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje donde el tratamiento de calentamiento para formar la capa de difusión está adaptado para promover el envejecimiento en el sustrato SR o sustrato DR y/o recuperar el sustrato DR. Se encontró que el tratamiento de envejecimiento podría ser afinado (siendo la temperatura, atmósfera de recocido y tiempo de recocido los parámetros principales) de modo que se obtenga un incremento significativo de la deformación elástica en sustratos SR. La evaluación de la magnitud de esos efectos y la elección de los parámetros relevantes está también dentro del alcance de las capacidades del experto en la técnica.

Para explicar la diferencia entre la ruta SR y DR se hace referencia de a la Figura 4 donde la ruta SR se muestra en comparación con la ruta DR. Es importante notar que de acuerdo con la invención, el recocido por recristalización toma lugar antes de estañado en la ruta SR y antes del segundo paso de deformación en frío en la ruta-DR. Los pasos de laminación en frío son presentados en la Figura por los dos círculos en la parte superior de uno y representa un tratamiento de laminación. La ruta SR tiene únicamente un paso de laminación en frío el cual puede consistir de deformaciones múltiples (típicamente 4 o 5 etapas de laminación) y la ruta DR tiene dos pasos de laminación en frío los cuales pueden individualmente, consistir de deformaciones múltiples. Después del estañado la hojalata es sometida a recocido por difusión para producir la capa de aleación de hierro-estaño de FeSn. El producto que es entonces obtenido puede ser provisto con una segunda capa de estaño y opcionalmente refluído, y/o provisto con un revestimiento de conversión, pasivación o recubrimiento orgánico. El llamado paso de laminado por templado del sustrato SR (es decir, después del recocido por recristalización y antes del estañado) no se muestra en la Figura 4.

EJEMPLOS

Muestras de chapa de acero de embalaje (grado TH 340) fueron limpiadas perfectamente en un limpiador alcalino comercial (Chela Clean KC-25 distribuido por Foster Chemicals), enjuagadas en agua DI, remojadas en una solución de ácido sulfúrico de 50 g/l a temperatura ambiente durante 5s, y enjuagadas nuevamente. Entonces, las muestras fueron revestidas con el revestimiento de estaño de 600 mg/m² de un baño MSA que es comúnmente usado para la producción de hojalata en una línea de revestimiento de tiras continuas. Se aplicó una densidad de corriente de 10 A/dm² durante 1 s.

Después del revestimiento con estaño, las muestras fueron recocidas en una atmósfera de gas reductor, usando HNX que contenía 5% de H₂(g). Las muestras fueron calentadas de la temperatura ambiente a 600°C con una velocidad de calentamiento de 100°C/s. Inmediatamente después de que la muestra había alcanzado su temperatura pico de 600°C, una muestra fue enfriada por medio de soplado intenso con gas helio y otra muestra fue enfriada por medio de extinción con agua. Cuando la muestra es extinguida con agua fría, muchos dientes se forman en la muestra, un fenómeno conocido como “pandeo en frío”. Sin embargo, cuando el agua en el tanque de

extinción es calentada a 80°C o más, ya no ocurre el pandeo por enfriamiento. En el caso de enfriamiento con gas de helio, la velocidad de enfriamiento fue de 100°C/s. El enfriamiento por medio de extinción con agua caliente es mucho más rápido. En aproximadamente 1 segundo la muestra se enfría de 600°C a 80°C, siendo la temperatura del agua en el tanque de extinción.

Las fases, las cuales se formaron durante este paso de recocido por difusión, fueron analizadas por medio de Difracción de Rayos X (véase la Figura 1 la cual muestra las fases de aleación formadas por recocido por difusión a T_a de 600°C y el efecto de la velocidad de enfriamiento después del recocido). En ambos casos, se formó una capa de aleación de hierro-estaño la cual contiene más de 90% de la fase de aleación de FeSn deseada (96.6 y 93.8 respectivamente). Otros ejemplos mostraron valores de 85.0 a 97.8% de FeSn a temperaturas de recocido de 550 a 625°C, donde el recocido a temperaturas de recocido de más de 550 y de menos de 615°C dio como resultado un intervalo de 92.2% a 97.8%.

La morfología del recubrimiento fue analizada con Microscopía Electrónica de Barrido. Las imágenes de SE (electrón secundario) de ambas muestras descritas anteriormente se dan en las Figuras 2 y 3, las cuales muestran la imagen SE de SEM de la muestra enfriada con gas helio (Figura 2) y con agua (Figura 3). En ambos casos, se formó una estructura muy densa y compacta, la cual es típica para la fase de aleación FeSn. En la parte superior de la muestra enfriada con agua, se formaron cristalitos triangulares muy pequeños.

La Figura 5a muestra el efecto de una reducción de laminado por templado (Figura 5b) y una deformación por laminación en frío grande (Figura 5c) sobre la formación de fisuras o grietas en la capa de FeSn, ilustrando por que en un proceso de producción de un producto DR la capa de FeSn deberá formarse después del segundo paso de laminación en frío como se ilustra en la Figura 4. Una capa de FeSn formada entre los dos pasos de laminación sería sometida a una deformación muy alta. Las reducciones de laminación por templado no dan como resultado fisuras (véase la Figura 5b).

Las Figuras 6a a la 6e, muestran una representación esquemática del sistema de recubrimiento producido de acuerdo con la invención. La figura 6a muestra la hojalata conocida que es refundida y pasivada con cromato (tratamiento con Cr (VI)) y la Figura 6b muestra el sustrato ECCS (TFS).

Las Figura 6c a la Figura 6e, son modalidades de la invención. La Figura 6c muestra una aleación FeSn sobre el sustrato. La capa de estaño es convertida completamente en una capa de aleación de hierro-estaño FeSn y una capa de conversión y/o pasivación (indicada con "(c o p)" en las Figuras 6c a la Figura 6e) es proporcionada en la parte superior. La Figura 6d muestra un sustrato de acero provisto con una aleación FeSn entre la segunda capa de estaño y el sustrato, siendo la capa de estaño externa aplicada con una capa de conversión y/o pasivación. La Figura 6e muestra una hojalata donde la segunda capa de estaño es refundida y posteriormente pasivada. Los tratamiento de conversión y/o pasivación son procesos libres de cromo hexavalente.

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje, caracterizado porque comprende
 - un sustrato de acero reducido con un solo recocido por recristalización (lámina negra SR) o
 - un sustrato de acero doblemente reducido el cual es sometido a recocido por recristalización entre el primero y segundo tratamiento de laminación en frío (lámina negra DR),
 donde uno o ambos lados del sustrato de lámina negra SR o DR es recubierto con una capa de aleación de hierro y estaño que contiene al menos 80 por ciento en peso (% p) de FeSn el cual consiste de (50 at.% de estaño y 50 at.% de hierro) y donde la capa de aleación de hierro estaño fue formada recociendo una capa de estaño electrodpositada a una temperatura Ta de al menos 513°C durante un tiempo de recocido ta suficiente para convertir la capa de estaño en una capa de aleación hierro-estaño, seguido por enfriamiento rápido en un medio de enfriamiento no oxidante, manteniendo a la vez el sustrato recubierto en una atmósfera de gas reductor o inerte antes del enfriamiento, para obtener un óxido de superficie robusto, estable.
2. El sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la capa de difusión de hierro-estaño contiene al menos 85% en peso de FeSn, preferiblemente al menos 90% en peso, de manera más preferible al menos 95% en peso.
3. El sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sustrato consiste de un acero ultratrabajo en carbono e libre de intersticios, como un acero libre de intersticios estabilizado con titanio o estabilizado con titanio-nubio.
4. El sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sustrato recubierto es provisto además con un recubrimiento de conversión para reducir la sensibilidad a la corrosión por picaduras del material y mejorar la adhesión de recubrimientos orgánicos, preferiblemente donde el sustrato recubierto es pretratado primero para incrementar la tensión superficial de la superficie externa antes de la aplicación de un recubrimiento por conversión.
5. El sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sustrato recubierto es provisto además con un recubrimiento orgánico, que consiste de un recubrimiento polimérico de una sola o múltiples capas de una laca termoendurecible o termoplástica.
6. El sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el sustrato recubierto es provisto con una segunda capa de estaño, la cual es opcionalmente refluida, y a la cual se aplica opcionalmente un tratamiento de pasivación libre de cromo hexavalente.
7. El sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el peso del recubrimiento de estaño inicial, antes del recocido para formar la capa de aleación de hierro-estaño es a lo más 1000 mg/m², preferiblemente entre 100 y 600 mg/m² del sustrato.
8. El sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento polimérico que comprende una o más capas que comprenden
 - Poliéster como PET y/o PBT;
 - y/o poliolefinas como PE o PP;
 - y/o copolímeros de los mismos;
 - y/o mezclas de los mismos.
9. Un proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje produciendo una capa de aleación de hierro y estaño sobre un sustrato de acero de lámina negra SR o DR, el proceso se caracteriza porque comprende, los pasos de:
 - Proporcionando:
 - un sustrato de acero con una sola reducción recocida por recristalización (lámina negra SR), o
 - un sustrato de acero doblemente reducido el cual fue sometido a recocido por recristalización entre el primero y segundo tratamiento de laminación en frío (lámina negra DR);
 - Proporcionando una primera capa de estaño sobre uno o ambos lados de un sustrato de acero de lámina negra en un primer paso de electrorrevestimiento, preferiblemente donde el peso de recubrimiento de estaño es algo más de 1000 mg/m², preferiblemente entre 100 y 600 mg/m² de la superficie del sustrato;
 - Recocer por difusión el sustrato de lámina negra provisto con la capa de estaño en una atmósfera de gas reductor a una temperatura de recocido Ta de al menos 513°C durante un tiempo ta suficiente para convertir la primera capa de estaño en una capa o capas de aleación hierro-estaño para obtener una

- capa o capas de aleación de hierro-estaño que contienen o contiene al menos 80% en peso (%p) de FeSn la cual consiste de 50 at.% de estaño y 50 at.% de hierro;
- 5 - Enfriar rápidamente el sistema con las capas de aleación de hierro-estaño en un medio de enfriamiento inerte, no oxidante, manteniendo a la vez el sustrato recubierto en una atmósfera de gas reductor o inerte antes del enfriamiento, para obtener un óxido de superficie robusto, estable.
- 10 10. El proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque la relación de hierro a estaño en la capa de difusión de hierro-estaño contiene al menos 85% en peso de FeSn, preferiblemente al menos 90% en peso, de manera más preferible al menos 95% en peso.
- 15 11. El proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con la reivindicación 9 o 10, caracterizado porque el recubrimiento rápido es logrado por medio de extinción de agua donde el agua para la extinción es de una temperatura entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición, preferiblemente donde el agua usada para la extinción tiene una temperatura entre 80°C y la temperatura de ebullición.
- 20 12. El proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque
- 25 • el proceso de recocido por difusión es efectuado inmediatamente después de terminar el primer paso de revestimiento con estaño, y/o
- 30 • el proceso de recocido por difusión utiliza la velocidad de calentamiento que preferiblemente excede 300°C/s en una atmósfera que contiene hidrogeno, como HNX, preferiblemente a una temperatura entre 513 y 625°C, preferiblemente entre 550 y 625°C, y/o
- 35 • el recocido por difusión es seguido directamente por enfriamiento rápido a una velocidad de enfriamiento en al menos 100°C/s, y/o
- 40 • donde el enfriamiento es efectuado preferiblemente en una atmósfera reductora, como una atmósfera de nitrógeno y/o
- 45 • el enfriamiento es efectuado preferiblemente aplicando una extinción con agua caliente, con un contenido de oxígeno disuelto mínimo, y con una temperatura del agua de 85°C, manteniendo a la vez el sustrato con la capa de aleación hierro-estaño protegido del oxígeno manteniendo una atmósfera de gas inerte o reductor, como gas HNX, antes de la extinción.
- 50 13. El proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque el tiempo Ta es a lo más 4 segundos, preferiblemente donde no existe tiempo a Ta.
- 55 14. El proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque la capa de aleación de hierro-estaño sobre uno o ambos lados del sustrato son recubiertas con una segunda capa de estaño en un segundo paso de revestimiento con estaño, opcionalmente seguido por un paso de fusión y/o un tratamiento de pasivación.
- 60 15. El proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque la capa de aleación de hierro-estaño o ambas capas de hierro-estaño son recubiertas en capa de conversión y/o donde el sustrato recubierto es provisto con un recubrimiento orgánico, que consiste de cualquiera de un recubrimiento polimérico de una sola capa o capas múltiples de la laca termoendurecible o termoplástico.
- 65 16. El proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, caracterizado porque el tratamiento de recocido para formar la capa de aleación de hierro-estaño es adaptado para estimular el envejecimiento en el sustrato SR o el sustrato de DR y/o recuperación del sustrato DR.
- 70 17. Un aparato para producir una tira de sustrato recubierto para aplicaciones de embalaje produciendo una capa de aleación de hierro-estaño sobre un sustrato de acero de embalaje de acuerdo con el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, caracterizado porque comprende:
- 75 • Una o más células de revestimiento con estaño para proporcionar la tira con una primera capa de estaño sobre uno o ambos lados, opcionalmente seguido por uno o más tanques de enjuague para remover el exceso de electrolito;
- 80 • Seguido por una sección de calentamiento para el recocido por difusión y la primera capa de estaño a una temperatura Ta de al menos 513°C durante un tiempo de recocido ta suficiente para convertir la primera capa de estaño en la capa o capas de aleación de hierro-estaño seguida por una sección de enfriamiento rápido que comprende un medio de enfriamiento no oxidante, donde la velocidad de calentamiento en la sección de calentamiento es al menos 300°C/s, donde la atmósfera en la sección de calentamiento opcionalmente es una atmósfera que contiene hidrógeno, como HNX;

- Opcionalmente seguida por una o más células de revestimiento de estaño, estando opcionalmente las células de revestimiento de estaño precedidas además por una sección de pretratamiento para activar la superficie de aleación de hierro-estaño, para proporcionar la tira con una segunda capa de estaño sobre uno o ambos lados, opcionalmente seguido por uno o más tanques de enjuague para remover el exceso de electrolito;
- Opcionalmente seguido por una sección de fusión para fundir y fusionar la segunda capa de estaño;
- Seguido por enfriamiento rápido en la sección de enfriamiento rápido donde la velocidad de enfriamiento después del calentamiento es de al menos 100°C/s;
- Opcionalmente seguido por una sección de pasivación, por ejemplo, para aplicar la capa de pasivación libre de cromo hexavalente.

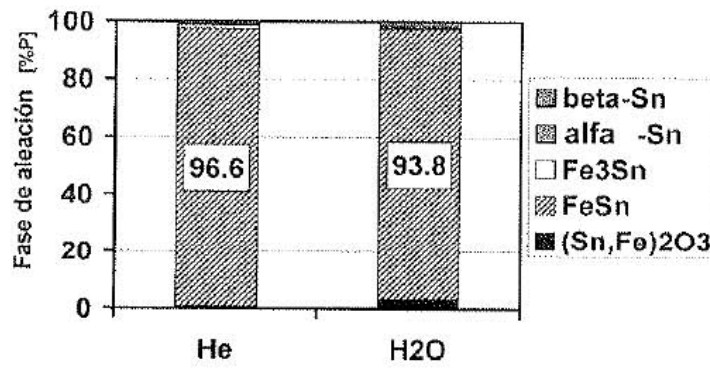


Fig. 1

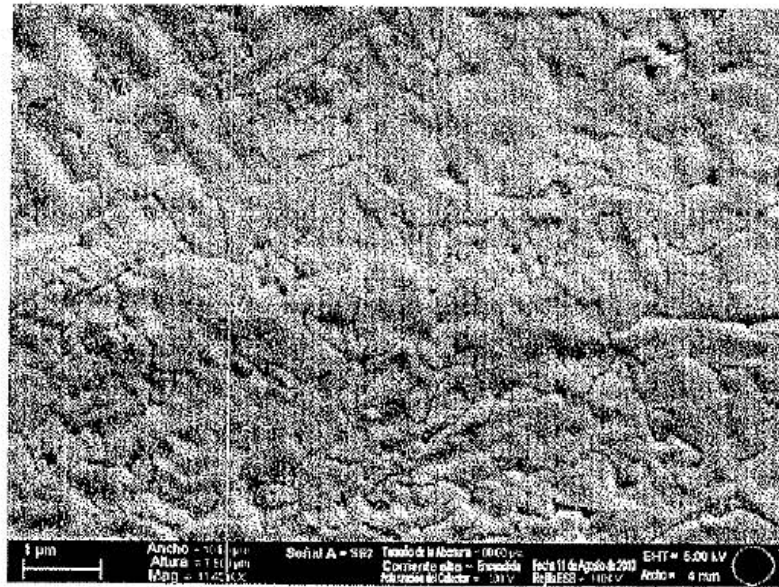


Fig. 2

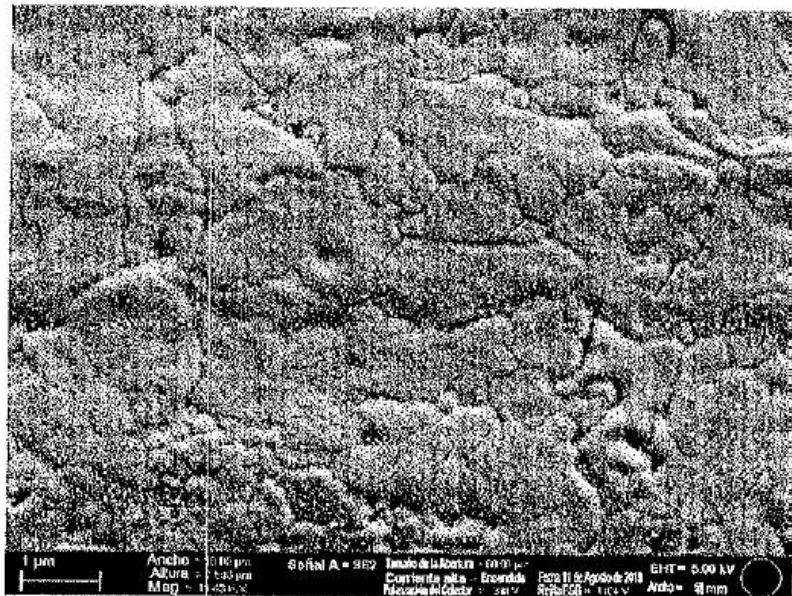


Fig. 3

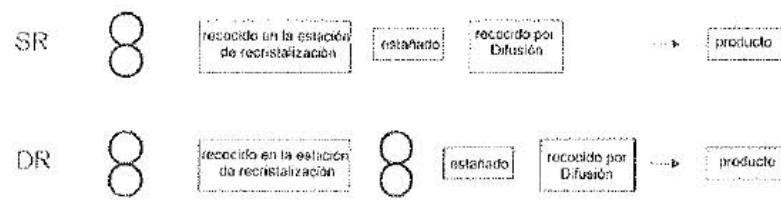


Fig. 4

Fig. 5a 0.228 mm (0 %)

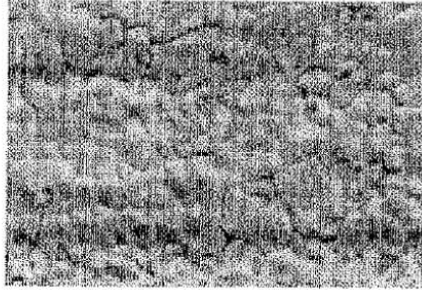


Fig. 5b 0.220 mm (3.6 %)

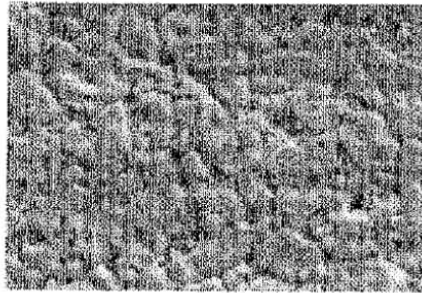


Fig. 5c 0.183 mm (24.6 %)

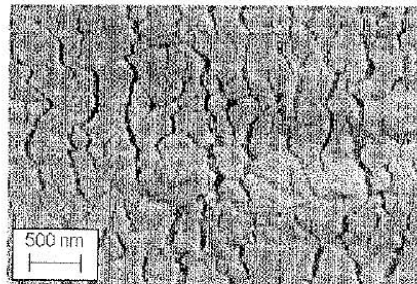




Fig. 6a



Fig. 6b



Fig. 6c



Fig. 6d

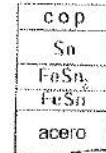


Fig. 6e