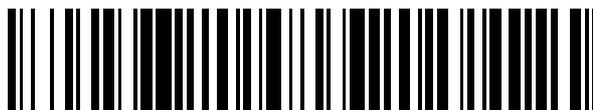


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 372**

51 Int. Cl.:

C25D 5/12 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)
C25D 5/50 (2006.01)
C25D 5/36 (2006.01)
C25D 9/08 (2006.01)
C25D 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2013 E 13713780 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2831314**

54 Título: **Sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado y un método para producir dicho sustrato recubierto**

30 Prioridad:

30.03.2012 EP 12162415

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

20.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WIJENBERG, JACQUES HUBERT OLGA JOSEPH
y
PORTEGIES ZWART, ILJA**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 583 372 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

Sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado y un método para producir dicho sustrato recubierto

Esta invención se relaciona con un sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado y un método para producir dicho sustrato recubierto.

- 5 Los productos del tratamiento con estaño incluyen hojalata, acero recubierto de cromo electrolítico (ECCS, también denominado como acero libre de estaño o TFS), y placa negra, el acero sin recubrir. Los aceros de empaquetado son normalmente proporcionados como hojalata, o como ECCS en el que se puede aplicar un recubrimiento orgánico. En el caso de la hojalata este recubrimiento orgánico es por lo general una laca, mientras que en el caso de ECCS se utilizan cada vez más recubrimientos de polímero tales como PET o PP, como en el caso de Protact®.
- 10 Se proporciona acero de empaquetado como productos de tratamiento con estaño individuales o dobles reducidos en general en espesores de entre 0.13 y 0.49 mm. Un producto de tratamiento con Reducido Individual (SR) fue laminado en frío directamente al calibre final y después recocido por recristalización. La recristalización se produce por recocción continua o recocción por lotes del material laminado en frío. Después de recocer el material usualmente se lamina templado, típicamente por aplicación de una reducción del 1-2%, para mejorar las propiedades del material.
- 15 Se le da a un producto de tratamiento con reducción doble (DR) una primera reducción en frío para alcanzar un calibre intermedio, recocción por recristalización y después se le da otra reducción en frío al calibre final. El producto DR resultante es más rígido, duro, y fuerte que SR, permitiendo que los consumidores usaran acero de calibre ligero en su aplicación. Estos aceros de empaquetado SR y DR no recubiertos, laminados en frío, recocidos por recristalización y opcionalmente laminados en templado son indicados como placa negra. La primera y segunda reducción en frío pueden ser dadas en la forma de una reducción por laminado en frío en una lámina de laminación en frío en tándem que usualmente comprende una pluralidad de (usualmente 4 o 5) cajas de laminación.

- La hojalata es caracterizada por su excelente resistencia a la corrosión y soldabilidad. La hojalata es proporcionada dentro de un rango de pesos de recubrimiento, normalmente entre 1.0 y 11.2 g/m², que usualmente son aplicados por deposición electrolítica. En el presente, la mayoría de hojalata es tratada después con fluidos que contienen cromo hexavalente, Cr(VI), que usan un baño o proceso de aplicación asistido electrolíticamente. El objetivo este postratamiento es pasivar la superficie de estaño para detener/reducir el crecimiento de óxidos de estaño (como las capas de óxido muy gruesas que pueden eventualmente llevar a problemas con respecto a la adhesión de recubrimientos orgánicos, como lacas). Es importante que el tratamiento de pasivación no debe únicamente suprimir/eliminar el crecimiento de óxido de estaño sino que también debe ser capaz de retener/mejorar los niveles de adhesión de recubrimiento orgánico. La superficie exterior pasivada de hojalata es extremadamente delgada (menos gruesa de 1 micrón) y consiste de una mezcla de estaño y óxidos de estaño y cromo.
- 25
- 30

El ECCS consiste en un producto de placa negra que ha sido recubierto con una capa de metal de cromo superpuesta con una película de óxido de cromo, ambas aplicadas por deposición electrolítica.

- 35 El ECCS típicamente sobresale en la adhesión a los recubrimientos orgánicos y retención de integridad de recubrimiento a temperaturas que exceden el punto de fundido de estaño (232°C). Esto es importante para producir polímeros recubiertos ECCS porque durante el proceso de aplicación del recubrimiento termoplástico el sustrato de acero es calentado a temperaturas que exceden 232°C, con los valores de temperatura máximos actuales usados dependientes del tipo de recubrimiento termoplástico aplicado. Se requiere este ciclo de calor para habilitar el sellado/unión inicial por calor del termoplástico al sustrato (tratamiento de precalentamiento) y es usualmente seguido por un tratamiento postcalentamiento para modificar las propiedades del polímero. Se cree que la capa de óxido de cromo es responsable de las excelentes propiedades de adhesión de los recubrimientos termoplásticos tales como polipropileno (PP) o tereftalato de poliéster (PET) a ECCS. ECCS también puede ser suministrado dentro de un intervalo de pesos de recubrimiento tanto para el recubrimiento metálico como el del óxido de cromo, clasificándose típicamente entre 20-110 y 2-20 mg/m² respectivamente. El ECCS puede ser suministrado con igual especificación de recubrimiento para ambos lados de la tira de acero, o con diferentes pesos de recubrimiento por lado, siendo este último indicado después como tira recubierta diferencialmente. La producción de ECCS actualmente involucra el uso de soluciones con base de cromo hexavalente (Cr(VI)).
- 40
- 45

- El cromo hexavalente es hoy por hoy considerada una sustancia peligrosa que es potencialmente dañina al medio ambiente y constituye un riesgo en términos de seguridad laboral. Existe por lo tanto un incentivo para desarrollar recubrimientos metálicos alternativos que sean capaces de reemplazar el estaño convencional y ECCS, sin la
- 50

necesidad de recurrir al uso de cromo hexavalente durante la producción y minimizando, o incluso eliminando, el uso de estaño por razones económicas.

5 Es un objetivo de la invención proporcionar una alternativa para ECCS y la hojalata que no recaiga en el uso de cromo hexavalente durante la producción, que requiere únicamente bajas cantidades de estaño y es muy adecuado para recubrimiento con lacas y termoplásticos.

Es un objetivo de la invención proporcionar una alternativa para ECCS que no recaiga en el uso de cromo hexavalente durante la producción, que requiere únicamente bajas cantidades estaño y proporciona niveles de adhesión de recubrimiento similares a termoplásticos.

10 Es un objetivo de la invención proporcionar una alternativa para ECCS que no recaiga en el uso de cromo hexavalente durante la producción, que requiere únicamente bajas cantidades de estaño y que proporciona buena soldabilidad.

Es un objetivo de la invención proporcionar una alternativa para hojalata que no recaiga en el uso de cromo hexavalente durante la producción, que requiere únicamente cantidades moderadas de estaño y que combina buena resistencia a la corrosión con propiedades ópticas mejoradas.

15 Es un objetivo de la invención proporcionar una alternativa para hojalata que no recaiga en el uso de cromo hexavalente durante la producción, que requiere únicamente cantidades moderadas de estaño y que combina excelente resistencia a la corrosión con propiedades ópticas óptimas.

Uno o más de estos objetivos son alcanzados mediante un sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado que comprenden

20 - un sustrato de acero reducido individual recocido por recristalización o

- un sustrato de acero reducido doble que fue sometido a recocción por recristalización entre el primer y segundo tratamiento de laminado, en el que uno o ambos lados del sustrato es recubierto con una capa de aleación hierro-estaño que contiene por lo menos 80 por ciento el peso (% en peso) de FeSn (50 % de átomos de hierro y 50 de átomos de estaño) y en el que la capa o capas de aleación hierro-estaño son proporcionadas con una capa de recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo producida por un proceso de galvanoplastia de cromo trivalente, y en el que el grosor de la capa de recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo corresponde por lo menos a 20 mg Cr/m².

25

La capa de aleación de FeSn proporciona protección contra la corrosión para el sustrato de acero subyacente. Esto se logra parcialmente blindando el sustrato, ya que la capa de aleación de FeSn es muy intensa y tiene una porosidad muy baja. También es una capa cerrada, que cubre el sustrato completamente. Además, la aleación de FeSn es muy resistente a la corrosión por naturaleza. Es un posible inconveniente el hecho que la aleación de FeSn es también activa electrocatalíticamente con respecto a la formación de hidrógeno, lo cual indica que el sustrato recubierto de FeSn se vuelve sensible a la corrosión por picadura. Esta actividad electrocatalítica puede ser suprimida por aplicación de un recubrimiento (metálico) adicional sobre la superficie desnuda de FeSn, que protege la superficie de aleación de FeSn del contacto con medios conocidos. Un grosor de la capa de recubrimiento del metal de cromo-óxido de cromo que corresponde por lo menos a 20 mg Cr/m² es equivalente a un grosor de capa de recubrimiento de por lo menos 2.8 nm usando la densidad específica de Cr como 7150 kg/m³ ($20 \text{ mg/m}^2 \equiv 2 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2 \equiv 2 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2 \Rightarrow 2 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2 / 7150 \text{ kg/m}^3 = 2.8 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 2.8 \text{ nm}$). El grosor de la capa de recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo que corresponde por lo menos a 20 mg Cr/m² es por lo tanto equivalente a un grosor de la capa de recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo de por lo menos 2.8 nm.

30

35

40

Se encontró que un recubrimiento de Cr-CrOx producido a partir de un proceso de galvanoplastia basado en cromo trivalente proporciona una excelente capa de protección en un recubrimiento de aleación de FeSn. No solamente se suprime la actividad electrocatalítica de la subyacente capa de aleación de FeSn, la capa de recubrimiento de Cr-CrOx también proporciona excelente adhesión a recubrimientos orgánicos. En este aspecto, el recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo (Cr-CrOx) producido desde un proceso de electrodeposición de cromo trivalente tiene propiedades de adhesión muy similares comparados con ECCS convencionales producidos a través de un proceso de electrodeposición de cromo hexavalente. Sin embargo, es la combinación de protección contra la corrosión ofrecida a través de la capa de recubrimiento de aleación de FeSn con las propiedades de protección y adhesión ofrecidas por la capa de recubrimiento de Cr-CrOx, que crea un producto recubierto con excelentes

45

características de desempeño del producto general. El material de acuerdo con la invención puede ser usado para reemplazar directamente ECCS para las mismas aplicaciones, ya que tiene características similares de productos (excelente adhesión orgánica, retención de integridad de recubrimiento a temperaturas que exceden el punto de fundido del estaño).

5 Adicionalmente, se encontró que el material de acuerdo con la invención es soldable, donde ECCS no es soldable. Puede ser usado en combinación con recubrimientos termoplásticos, pero también por aplicaciones donde tradicionalmente se usa ECCS en combinación con lacas (es decir para utensilios para hornear, o productos con moderados requerimientos de resistencia a la corrosión) o como un sustituto para hojalata convencional para aplicaciones donde se involucra soldadura y dónde los requerimientos en términos de resistencia a la corrosión son moderados.

La gran ventaja, tanto en términos de impacto ambiental como de salud y seguridad es el hecho de que con esta invención se evita el uso de química de cromo hexavalente, mientras es posible retener las propiedades de desempeño del producto normalmente atribuidas a ECCS y hojalata.

15 En una realización preferida, la capa de aleación hierro-estaño contiene por lo menos 85 % en peso de FeSn, preferiblemente por lo menos 90 % en peso, más preferiblemente por lo menos 95 % en peso. Entre más alta sea la fracción de FeSn, mejor será la protección contra la corrosión del sustrato. Aunque idealmente la capa de aleación hierro-estaño consiste en FeSn únicamente, aparentemente es difícil prevenir la presencia de fracciones muy pequeñas de otros compuestos tales como α -Sn, β -Sn, Fe₃Sn u óxidos. Sin embargo, se encontró que estas pequeñas fracciones de otros compuestos no tienen impacto en el desempeño del producto de ninguna manera.

20 En una realización de la invención, el sustrato para aplicaciones de empaquetado que es recubierto con una capa de aleación de hierro-estaño que comprende dichas cantidades de (50 % en átomos hierro y 50 % en átomos estaño), es proporcionado con una capa de estaño previa a la aplicación de la capa de recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo, opcionalmente en la que la capa estaño fue posteriormente refluida antes de la aplicación de la capa de recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo. La capa de estaño es una capa cerrada, que cubre el sustrato completamente. Por lo que en estas realizaciones una capa adicional de estaño, refluida o no, es proporcionada entre la capa de aleación de hierro-estaño y la capa de recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo. Los beneficios de añadir una capa de estaño adicional dan la posibilidad de cambiar las propiedades ópticas del producto y mejorar la resistencia a la corrosión del material. Al añadir una capa adicional que consiste en metal de estaño no aleado se obtiene un sustrato con un color más claro (es decir un valor L más alto), que puede ser importante para propósitos decorativos. Además, la presencia de una capa delgada (por ejemplo típicamente 0.3 - 0.6 g Sn/m²) de metal de estaño no aleado mejora la resistencia a la corrosión del material. Por fundición de flujo de este producto también se puede incrementar el brillo del material recubierto, mediante la reducción de la rugosidad de la superficie de sustrato recubierto, mientras que esto también contribuye al mejorar aún más la resistencia a la corrosión a través de la reducción de la porosidad de la capa de estaño adicional y la formación de una aleación hierro-estaño adicional, FeSn₂, entre el FeSn y las capas de metal de estaño no aleadas.

40 El recubrimiento de Cr-CrOx previene la oxidación de metal de estaño a óxido de estaño por pasivación de la capa superior. Se observó que este efecto de pasivación toma lugar en el grosor del recubrimiento de Cr- de CrOx de ≥ 20 mg Cr/m². El recubrimiento de Cr-CrOx también previene tinción de azufre del metal de estaño a través de un efecto de blindaje. Para prevenir la tinción de azufre del grosor del recubrimiento de Cr-CrOx se encontró que tiene que ser ≥ 60 mg Cr/m².

Nuevamente la gran ventaja, tanto en términos de impacto ambiental como salud y seguridad, es el hecho que con esta invención se previene el uso de química de cromo hexavalente, mientras es posible retener las propiedades de desempeño del producto normalmente atribuidas a la hojalata.

45 Estas realizaciones buscan reemplazar la hojalata convencional. La mayor ventaja, además de la eliminación de cromo hexavalente de la producción es que se obtiene un desempeño de resistencia a la corrosión similar, comparado con hojalata convencional pero con un grosor de recubrimiento de estaño mucho más bajo. El material reemplaza el convencional 2.8 g Sn/m² by 0.6 g Sn/m², que es una reducción en el uso de estaño de aproximadamente 80%.

50 La variante con una capa adicional del metal de estaño no aleado no refluida también busca reemplazar la hojalata convencional. Adicionalmente a proporcionar un material con un color más claro, se mejora la resistencia a la

corrosión de este material, aumentando su idoneidad para ser usado en la producción de contenedores para medios de llenado más agresivos.

5 La variante con una capa de estaño refluído nuevamente busca reemplazar la hojalata convencional. Es muy parecida a la variante sin reflujo, pero el reflujo llevará a un producto con mayor brillo. también, se cree que la operación de reflujo mejora adicionalmente la resistencia a la corrosión comparada con la variante no refluída. Sin embargo, esta mejora se produce a expensas de un paso adicional del proceso (fundiendo la capa de estaño y enfriándola) de modo que este paso no se utiliza si no es necesario desde el punto de vista de propiedades.

10 En una realización de la invención el peso de recubrimiento de estaño inicial, antes de recocción para formar una capa de aleación hierro-estaño es como máximo 1000 mg/m², preferiblemente entre 100 y 600 mg/m² de sustrato, y/o en el que la capa de metal de cromo-óxido de cromo contienen un contenido de cromo total de por lo menos 20 mg Cr/m², preferiblemente por lo menos 40 mg Cr/m² y más preferiblemente por lo menos 60 mg Cr/m² y/o preferiblemente máximo 140 mg Cr/m², más preferiblemente como máximo 90 mg Cr/m², más preferiblemente, sino 80 mg Cr/m².

15 Los inventores encontraron que iniciando a un grosor del recubrimiento de conversión de Cr-CrOx de ~ 20 mg Cr/m² ya resulta en una mejora significativa en comparación con las muestras sin un recubrimiento de conversión de Cr-CrOx y que iniciando a un grosor de aproximadamente 60 mg Cr/m² el desempeño ya resulta idéntico a aquellos productos comercializados actualmente que son producidos usando soluciones basadas en Cr(VI).

El recubrimiento de Cr-CrOx de acuerdo con la invención proporciona excelente adhesión a recubrimientos orgánicos tales como lacas y capas de recubrimiento termoplásticas.

20 En una realización el sustrato recubierto es adicionalmente proporcionado con un recubrimiento orgánico, que consiste en ya sea un recubrimiento orgánico termoestable, o un recubrimiento de una sola capa termoplástica, o un recubrimiento de polímero de multicapa termoplástico. La capa Cr-CrOx proporciona excelente adhesión al recubrimiento orgánico similar al alcanzado mediante el uso de ECCS convencional.

25 El caso donde la capa hierro-estaño es proporcionada con una capa de estaño adicional después del recocido de difusión, se debe notar que la presencia de un metal de estaño indica que esta capa puede empezar a derretirse a $T \geq 232^{\circ}\text{C}$ (es decir el punto de fundido del estaño), haciendo esta realización no adecuada para la laminación con polímeros que requieren el uso de temperaturas durante el procedimiento encima de 232°C, tales como PET.

30 En una realización preferida el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema recubrimiento de polímero que comprende una o más capas que comprenden el uso de resinas cero plásticas tales como poliésteres o poliolefinas, pero también puede incluir resinas acrílicas, poliamidas, cloruro de polivinilo, resinas de fluorocarbono, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados. Para clarificar:

35 • El poliéster es un polímero compuesto de ácido dicarboxílico y glicol. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido dicarboxílico naftaleno y ácido dicarboxílico ciclohexano. Ejemplos de glicoles adecuados incluyen etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, neopentilglicol etc. se pueden usar juntas más de dos clases de ácido dicarboxílico o glicol.

• Poliolefinas incluyen por ejemplo polímeros o copolímeros de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno.

40 • Resinas acrílicas incluyen por ejemplo polímeros o copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster del ácido acrílico, éster del ácido metacrílico o acrilamida.

• Las resinas de poliamida incluyen por ejemplo los así llamados Nylon 6, Nylon 66, Nylon 46, Nylon 610 and Nylon 11.

• Cloruro de polivinilo incluye homopolímeros y copolímeros, por ejemplo con etileno y acetato vinilo.

45 • Resinas de fluorocarbonos incluyen por ejemplo polietileno tetrafluorinado, trifluorado monoclorado de polietileno, resina de etileno-propileno hexafluorinado, fluoruro de polivinilo y fluoruro de polivinilideno.

• Polímeros funcionalizados por ejemplo, mediante el injerto de anhídrido maleico, incluyen por ejemplo polietilenos modificados, copolímeros de acrilato de etileno modificados y acetatos de vinilo de etileno modificados.

5 Se pueden usar mezclas de dos o más resinas. Además, la resina puede ser mezclada con un antioxidante, estabilizador térmico, absorbente de UV, plastificante, pigmento, agente de nucleación, agente antiestático, agente de liberación, agente antibloqueante, etc. El uso de tales sistemas de recubrimiento de polímeros termoplásticos ha mostrado que proporciona excelente desempeño en la producción de latas y uso de las latas, tal como la vida útil.

10 De acuerdo a un segundo aspecto la invención se plasma en un proceso para producir un sustrato de acero recubierto para aplicaciones de empaquetado, comprendiendo el proceso los pasos para proporcionar un sustrato de acero reducido individual recocido por recristalización, o un sustrato de acero reducido doble, que fue sometido a recocción por recristalización entre el primer y segundo tratamiento de laminado en frío; proporcionando una primera capa en uno o ambos lados del sustrato de acero en una primera etapa de galvanoplastia, preferiblemente en la que el peso de recubrimiento del estaño es a lo sumo 1000 mg/m², preferiblemente entre por lo menos 100 y/o a lo sumo 600 mg/m² de superficie de sustrato; recocción por difusión de sustrato de placa negra proveyendo dicha capa de estaño en una atmósfera de gas reducida a una temperatura de recocción T_a de por lo menos 513°C por un tiempo t_a suficiente para convertir la primera capa estaño en una capa de aleación hierro-estaño o capas para obtener una

15 capa de aleación hierro-estaño o capas que contienen o capas que contiene o contienen por lo menos 80 por ciento en peso (% en peso) de FeSn (50 % en átomos de hierro y 50 % en átomos de estaño); de vadear la piel el sustrato con las capas de aleación de hierro-estaño en un medio de refrigeración inerte, no oxidante, mientras se mantiene el sustrato recubierto en una atmósfera de gas reductora o inerte antes del enfriamiento, con el fin de obtener un óxido de superficie robusto, estable; depositar un recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo en un sustrato con las capas de aleación hierro-estaño que comprenden depositar electrónicamente en dicho sustrato dicho recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo en un paso enchapado desde una solución de enchapado que comprende una mezcla de un compuesto de cromo trivalente, un agente quelante, una sal de conductividad mejorada opcional, un despolarizador opcional, un surfactante opcional al cual puede ser añadido un ácido o una base para ajustar el pH.

25 Los inventores encontraron que es necesario recocer por difusión un sustrato de placa negra recubierto de estaño a una temperatura (T_a) de por lo menos 513°C para obtener una capa de recubrimiento de acuerdo con la invención. El tiempo de recocción por difusión (t_a) a la temperatura de recocción por difusión T_a es escogido de tal manera que se obtiene la conversión de la capa estaño en la capa de hierro-estaño. El componente de aleación de hierro - estaño predominante y preferiblemente único en la capa de hierro-estaño es FeSn (es decir 50 por ciento atómico (% en átomos) hierro y 50 % en átomos estaño). Se debe notar que la combinación del tiempo de recocción por difusión y temperatura es intercambiables hasta cierto punto. Una T_a alta y una t_a corta resultará en la formación de la misma capa de aleación hierro-estaño que un T_a corto y una t_a larga. Se requiere la T_a de 513°C, porque a bajas temperaturas la capa FeSn (50:50) deseada no se forma. También la recocción por difusión no tiene que proceder a una temperatura constante, pero el perfil de la temperatura también puede ser tal que se alcanza una temperatura

30 pico. Es importante que la temperatura mínima de 513°C se mantenga por un tiempo suficientemente largo para lograr la cantidad deseada de FeSn en la capa difusión de hierro-estaño. Entonces la recocción por difusión puede tomar lugar a temperatura constante T_a por cierto periodo de tiempo, o la recocción por difusión puede, por ejemplo, implicar una temperatura del metal máxima de T_a . En este último caso la temperatura de recocción por difusión no es constante. Se encontró que es preferible usar una temperatura de recocción por difusión T_a de entre 513 y 645°C, preferiblemente de entre 513 y 625°C. Un T_a limita el riesgo de afectar las propiedades mecánicas a granel del sustrato durante la recocción por difusión.

45 En una realización de la invención se proporciona un proceso en el que la recocción es ejecutado en una atmósfera de gas reducida, tal como HNX, mientras se mantiene el sustrato recubierto en una atmósfera de gas reducido o inerte antes de enfriarlo usando un medio de enfriamiento sin oxidación u oxidación media, con el fin de obtener un óxido superficie robusto, estable.

50 En una realización de la invención el enfriamiento rápido después de la recocción por difusión es logrado por medios de enfriamiento con agua, en el que el agua usada para enfriar tiene una temperatura entre temperatura ambiente y su temperatura de ebullición. Es importante mantener una rata de enfriamiento homogénea sobre el ancho de la tira durante el enfriamiento para eliminar los riesgos de que la tira que de deformada debido a pandeamiento por enfriamiento. Esto puede ser logrado por aplicación de agua de enfriamiento a través de un sistema de aerosol (sumergido) que busca crear un patrón de enfriamiento uniforme en la superficie de la tira. Para asegurar una rata de enfriamiento homogénea durante la atomización se prefiere usar agua de enfriamiento con una temperatura entre temperatura ambiente y 60°C para prevenir que el agua alcance temperaturas de ebullición al entrar en contacto con

la tira de acero caliente. Esto último puede resultar en el inicio de efectos de ebullición de película (inestable) localizada que puede conducir a ratas de enfriamiento no uniformes sobre la superficie de la tira de acero, conduciendo potencialmente a la formación de pandeos por enfriamiento.

5 En una realización de la invención el proceso de recocción comprende i) el uso de una unidad de calentamiento capaz de generar una rata de calentamiento que preferiblemente excede 300°C/s, como una unidad de calentamiento por inducción, en un hidrógeno que contiene atmósfera tal como HNX, y/o ii) seguido por una impregnación térmica que es mantenida a la temperatura de recocción para homogenizar la distribución de temperatura a través del ancho de la tira, y/o iii) el proceso de recocción es seguido directamente por enfriamiento rápido a una rata de enfriamiento de por lo menos 100°C/s, y/o iv) en el que el enfriamiento es ejecutado
10 preferiblemente en una atmósfera de gas reducida tal como una atmósfera HNX, y/o v) el enfriamiento es ejecutado preferiblemente por medio de enfriamiento con agua, mediante el uso de boquillas de atomización (sumergidas), en el que el agua usada para enfriamiento tiene un contenido de oxígeno disuelto mínimo y tiene una temperatura entre temperatura ambiente y 80°C, preferiblemente entre temperatura ambiente y 60°C, mientras se mantiene el sustrato con las capas de aleación hierro-estaños protegidas del oxígeno mediante el mantenimiento de una atmósfera de gas inerte o reducida, tal como gas HNX, antes del enfriamiento.
15

Además de permitir que el proceso de aleación de la superficie tenga lugar por recocción por difusión, este tratamiento de calor también afecta las propiedades mecánicas del sustrato de acero a granel, que es el resultado de la combinación del envejecimiento del material y efecto de recuperación. Estos efectos de recuperación pueden ser usados para adaptar el perfil de temperatura-tiempo de recocción por difusión para que tome lugar la
20 recuperación del sustrato deformado. La recocción por difusión es entonces una difusión simultánea y recocción de recuperación. El impacto en las propiedades mecánicas del sustrato de acero a granel oscila 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 de laminado en frío, recocción en lote o continuo. En el caso de aceros con bajo contenido de carbono (que se clasifica hasta aproximadamente 0.15 % en peso C, pero para propósitos de
25 empaquetado es normalmente hasta aproximadamente 0.05 % en peso) o aceros con contenido muy bajo de carbono (típicamente es aproximadamente 0.02 % en peso C) la producción y resistencia final pueden verse afectadas, como resultado del carbono liberado la solución. También, se observa una cantidad variable de elongación del punto de generación después de este tratamiento de calor, para grados de acero de carbono CA y BA. Este efecto elongación del punto de generación puede ser suprimido por laminado templado. Curiosamente, la conformabilidad de grados de acero DR se puede mejorar de manera significativa como resultado del tratamiento de calor. Este efecto es atribuido a la recuperación de acero deformado, que normalmente es recocido después de la segunda operación de laminado en frío, lo cual conduce a valores de elongación mejorados. Este efecto de recuperación se hace más pronunciado con el aumento de la reducción aplicada en la segunda operación de laminado en frío.
30

35 En una realización de la invención el sustrato consiste en un acero libre de intersticios con bajo, muy bajo o ultra bajo contenido de carbono, tales como acero libre de intersticios estabilizado con titanio, o estabilizado con niobio. Al usar aceros libres de intersticios (IF) con carbono bajo, extra bajo o ultra bajo, como acero con carbono bajo, extra bajo o ultra bajo estabilizado con titanio, o estabilizado con niobio, pueden ser retenidos los aspectos beneficiosos del proceso de recocción en propiedades mecánicas, que incluyen el efecto de recuperación para los sustratos DR,
40 del sustrato de acero a granel sin los inconvenientes potenciales del envejecimiento de carbono o nitrógeno. Esto se atribuye al hecho que en el caso de aceros IF todo carbono y nitrógeno intersticial presente en el acero a granel está enlazado clínicamente, evitando que vayan dentro de una solución durante la recocción. Durante los experimentos de recocción por difusión no se observaron efectos de recocción de aceros IF. Esto puede ser ventajoso con el ánimo de producir un sustrato que es absolutamente libre de efectos de elongación del punto de generación,
45 también después del almacenamiento prolongado, para ser capaz de garantizar la producción de contenedores y/o partes de empaquetado de metal que necesitan ser absolutamente libres de las llamadas líneas Lüders.

El sustrato no es sometido a reducciones excesivas adicionales en grosor después de formar la capa de FeSn. Una reducción adicional en grosor puede causar que la capa desarrolle rupturas. Las reducciones como resultado de laminado en templado o estiramiento-nivelación (si se requiere) y las reducciones sometidas al material durante la
50 producción de aplicaciones de empaquetado no causan estas rupturas a la forma, o si se forman, para afectar negativamente al rendimiento del sustrato recubierto. Las reducciones de laminado templado están normalmente entre 0 y 3%.

Después que se suministra el sustrato con una capa de recubrimiento de aleación de FeSn, la superficie puede ser opcionalmente activada al sumergir el material en una solución de ácido sulfúrico, típicamente unos pocos segundos en una solución que contiene 50 g/l de ácido sulfúrico, y seguido de un enjuague con agua antes de la aplicación del recubrimiento de Cr-CrOx.

- 5 En una realización se consigue la electrodeposición del recubrimiento de Cr-CrOx al usar un electrolito en el cual el agente quelante comprende un anión de ácido fórmico, la sal que mejora la conductividad contiene un catión metal alcalino y el despolarizador comprende una sal contiene bromuro.

10 En una realización la especie catiónica, en el agente quelante, la sal que mejora la conductividad y el despolarizador son potasio. El beneficio de usar potasio es que la presencia en el electrolito mejora en gran medida la conductividad eléctrica de la solución, más que otro catión de metal alcalino, de esta forma entregando una contribución máxima a la disminución del voltaje la celda requerido para manejar el proceso de electrodeposición.

En una realización de la invención la composición del electrolito usada para la deposición de Cr-CrOx fue: 120 g/l sulfato de cromo básico, 250 g/l cloruro de potasio, 15 g/l bromuro de potasio y 51 g/l formiato de potasio. Se ajustó el pH a valores entre 2.3 y 2.8 medidos a 25°C por medio de adición de ácido sulfúrico.

- 15 Sorprendentemente, se encontró que es posible electrodepositar una capa de recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo de este electrolito en un solo paso del proceso. De la técnica anterior, se deduce que la adición de un agente amortiguador al electrolito, como por ejemplo ácido bórico, es estrictamente requerida para inhabilitar que tome lugar la electrodeposición del metal de cromo. Adicionalmente, se ha reportado que no es posible depositar metal de cromo u óxido de cromo desde el mismo electrolito, debido a este efecto amortiguador (requiere un agente
20 amortiguador para la electrodeposición del metal de cromo pero excluye la formación de óxidos de cromo y viceversa). Sin embargo, se encontró que no se requirió dicha adición de un agente de amortiguación para depositar metal de cromo, con la condición de que se aplica una densidad de corriente catódica suficientemente alta. Se debe notar que se usa la mayoría de la corriente eléctrica suministrada al sustrato (cátodo) para la generación de gas de hidrógeno, mientras únicamente se usa una pequeña parte de la corriente eléctrica para la electrodeposición de
25 especies de cromo.

Se cree que debe ser excedido un cierto valor umbral para la densidad de corriente para la electrodeposición del metal de cromo que va a ocurrir, lo que está vinculado cercanamente al pH de la superficie de la tira alcanzando ciertos valores como un resultado de la evolución del gas de hidrógeno y el equilibrio de diferentes complejos de hidróxido de poli cromo (quelados). Se encontró que después de cruzar este valor umbral para la densidad de
30 corriente que la electrodeposición de la capa de recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo incrementa linealmente de manera virtual con un aumento en la densidad de corriente, como se observó con la electrodeposición convencional de metales, siguiendo la ley de Faraday. El valor actual de la densidad de corriente umbral parece estar vinculada cercanamente a las condiciones de transferencia de masa en esta superficie de la tira: se observó que este valor umbral aumenta con tasas de transferencia de masa aumentadas. Este fenómeno
35 puede ser explicado por cambios en valores de pH en la superficie de la tira: en tasas de transferencia de masa aumentadas se aumenta el suministro de iones de hidronio a la superficie de la tira, siendo necesario un incremento en la densidad de corriente catódica para mantener un nivel de pH (obviamente más alto que el pH de granel) en la superficie de la tira bajo condiciones de proceso de estado estable. La validez de esta hipótesis es sustentada por resultados obtenidos de experimentos en los cuales el pH del electrolito de granel oscila entre un valor de 2.5 y 2.8:
40 el valor umbral para la densidad de corriente disminuyó con el aumento del valor de pH.

En cuanto al proceso de electrodeposición de recubrimiento de Cr-CrOx de cromo trivalente basado en electrolitos, es importante prevenir/minimizar la oxidación de cromo trivalente a su estado hexavalente en el ánodo. Los materiales de ánodo adecuados consisten en grafito, titanio platinado, titanio proporcionado con óxido de iridio y titanio proporcionado con un recubrimiento de óxido metálico mixto que contiene óxido de iridio y óxido de tántalo.

- 45 En una realización se proporciona la capa de difusión de hierro-estaño con una capa de metal de estaño antes de la aplicación del recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo, opcionalmente en el que la capa de estaño es posteriormente refluida antes de la aplicación del recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo. Antes de la electrodeposición de la capa de metal de estaño en el recubrimiento de la aleación de FeSn, se activa opcionalmente la superficie de FeSn al sumergir el material dentro de una solución de ácido sulfúrico, típicamente
50 unos pocos segundos en una solución que contiene 50 g/l de ácido sulfúrico, y seguido por enjuague con agua. Antes de la subsecuente electrodeposición del recubrimiento de Cr-CrOx en el recubrimiento de metal de estaño

(refluida), se trata opcionalmente la superficie de estaño al sumergir el material dentro de una solución de carbonato de sodio y aplicando una corriente catódica a una densidad de corriente de 0.8 A/dm^2 por un periodo corto de tiempo, típicamente 1 segundo. Éste pretratamiento se usa para remover los óxidos de la superficie de estaño antes de aplicar el recubrimiento de Cr-CrOx.

5 En una realización el sustrato recubierto es suministrado adicionalmente en uno o ambos lados con un recubrimiento orgánico, que consiste en un recubrimiento orgánico termoestable por un paso de lacado, o una capa individual termoplástica, o un polímero multicapa termoplástico por un paso de laminación de película o un paso de extrusión directa.

10 En una realización el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento de polímero que comprende una o más capas que comprenden el uso de resinas termoplásticas tales como poliésteres o poliolefinas, pero también pueden incluir resinas acrílicas, poliamidas, cloruro de polivinilo, resinas de fluorocarbono, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados; y/o copolímeros de los mismos; y/o mezclas de los mismos.

15 Como se mencionó anteriormente, el tratamiento de calor aplicado para lograr recocción por difusión puede impactar negativamente las propiedades mecánicas a granel del sustrato de acero, debido a efectos de envejecimiento. Es posible mejorar las propiedades mecánicas a granel del sustrato de acero después de dicho tratamiento de calor estirando el material en una pequeña parte (es decir entre 0 - 3%, preferiblemente al menos 0.2%, más preferiblemente al menos 0.5%) a través de por ejemplo laminado templado o pasando el material a través de un estirador-nivelador. Dicho tratamiento no sólo sirve para mejorar las propiedades mecánicas a granel (por ejemplo eliminar/reducir la elongación del punto de generación, mejora la proporción R_m/R_p , etc.), pero también puede ser usado para mejorar la forma de la tira (por ejemplo para reducir el nivel del arco). Adicionalmente, como con laminado templado convencional, dicho proceso de condicionamiento de material también puede ser usado potencialmente para modificar la estructura de la superficie.

20

25 Se prevé que la aplicación del tratamiento de estiramiento puede ser aplicada posiblemente en varias etapas dentro del proceso de producción:

- Directamente después del paso de recocción por difusión, antes de la aplicación de cualquiera de las capas de recubrimiento adicionales.
 - Después de la aplicación de una capa de metal de estaño (refluida) en la superficie de FeSn. Esto ofrece la opción adicional de modificar la estructura de la capa de metal de estaño a por ejemplo mejorar la porosidad de esta capa (es decir disminuir la porosidad) y/o cambiar la rugosidad de la superficie para mejorar las propias ópticas (es decir para mejorar los niveles de brillo).
 - Después que el material es recubierto completamente.
- 30

35 En cuanto a la última opción, se puede hacer después de la aplicación de un recubrimiento termoplástico en el recubrimiento de Cr-CrOx. Es un beneficio importante de esta secuencia particular que los efectos del vencimiento tanto de la recocción por difusión como aplicación de la película termoplástica son contrarrestados, creando un material completamente recubierto con propiedades mecánicas ideales, contribuyendo positivamente a su uso satisfactorio en varias operaciones de producción de latas.

40 En una realización de la invención se ejecuta la recocción del sustrato de acero de estaño recubierto a una temperatura T_a de al menos 513°C por un tiempo de recocción t_a como se describió aquí anteriormente no solamente para convertir la capa de estaño en una capa aleada de hierro-estaño que contiene por lo menos 80 por ciento en peso (% en peso) de FeSn (50 % en átomos de hierro y 50 % en átomos de estaño), pero para también y simultáneamente obtener una microestructura recuperada en la que no tienen lugar recrystalización del sustrato reducido individual o del sustrato reducido doble (es decir recocción por recuperación). El término "microestructura recuperada" se entiende que indica una microestructura laminada fría tratada con calor que muestra una mínima o ninguna recrystalización, con tal recrystalización eventual confinada a áreas localizadas tales como en los bordes de la tira. Preferiblemente la microestructura es completamente no recrystalizada. La microestructura del empaquetado de acero es por lo tanto sustancialmente o completamente no recrystalizada. Esta microestructura recuperada proporciona al acero con una capacidad de deformación significativamente aumentada a costa de una disminución limitada en la resistencia.

45

La invención se explica ahora adicionalmente por medio de los siguientes, ejemplos no limitantes y figuras.

5 Se limpiaron muestras de láminas de acero de empaquetado (que consisten en un bajo grado de acero de carbono y temple) en un limpiador alcalino comercial (Chela Clean KC-25 suministrado por Foster Chemicals), enjuagadas en agua desionizada, tratadas en una solución de ácido sulfúrico de 50 g/l a temperatura ambiente por 5 s, y enjuagadas nuevamente. Después, las muestras fueron chapadas con un recubrimiento de estaño de 600 mg/m² de un MSA (ácido metanosulfónico), baño que se usa comúnmente para la producción de hojalata en una línea de enchapado de tira continua. Se aplicó a una densidad de corriente de 10 A/dm² por 1s.

10 Después de dicho enchapado de estaño, las muestras fueron recocidas en una atmósfera de gas reducida, que usa HNX que contiene 5 % H₂(g). Las muestras son calentadas desde temperatura ambiente hasta 600°C con una rata de calentamiento de °C/s. Inmediatamente después que la muestra ha alcanzado la temperatura pico de 600 °C, se enfrió una muestra por medio de soplado intenso con gas de helio y se enfrió otra muestra por medio de enfriamiento en agua (T_a=600°C, t_a= 1 s). En el caso de enfriamiento con gas de helio, la rata de enfriamiento fue 100 °C/s. El enfriamiento por medio de enfriamiento en agua va mucho más rápido. En aproximadamente 1 segundo la muestra es enfriada desde 600°C a 80°C, siendo la temperatura del agua en el tanque de enfriamiento rápido, es decir la rata de enfriamiento aproximadamente 500 °C/s.

15 Las fases, las cuales son formadas durante el paso de recocción, fueron analizadas por medio de Difracción de rayos X (Figura 1). En ambos casos, se formó una capa de aleación hierro-estaño que contiene más de 90 % de la deseada fase aleada de FeSn (96.6 y 93.8 respectivamente). Otros ejemplos mostraron valores de 85.0 a 97.8 % de FeSn para temperaturas de recocción desde 550 hasta 625°C, en las que la recocción a temperaturas de recocción de encima de 550 y debajo de 615 °C resultó en un intervalo entre 92.2 % a 97.8 %.

20 Se analizó la morfología del recubrimiento con Microscopio de Barrido de Electrones. Las imágenes de SE (Electrón Secundario) de ambas muestras descritas anteriormente son dadas en las Figuras 2 y 3 que muestran la imagen de SEM SE de la muestra enfriada con gas de helio (Figura 2) y con agua (Figura 3). En ambos casos, se forma una estructura muy densa y compacta, que es típica de la fase de aleación de FeSn. La barra de distancia indica una longitud de 1 µm.

Las muestras de láminas de acero con un recubrimiento de FeSn producidas así fueron transformadas en cilindros con un diámetro de 73 mm por formación de rollo y soldadura. Estos cilindros sirvieron como los electrodos en una celda electroquímica que fue usada para investigar la electrodeposición de una capa de recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo (Cr-CrOx) de un electrolito de cromo trivalente.

30 La rata de transferencia de masa (flujo) en la celda electroquímica está bien definida y controlada por rotación del electrodo de cilindro a cierta velocidad de rotación. Se usó una velocidad de rotación de 776 rotaciones por minuto (RPM) para la electrodeposición de Cr-CrOx. Bajo esas condiciones la rata de transferencia de masa en el electrodo de cilindro corresponde a la rata transferencia de masa en una línea de enchapado de tira que está funcionando a una velocidad de línea de aproximadamente 100 m/min.

35 La composición del electrolito usado para la deposición de Cr-CrOx fue: 120 g/l de sulfato de cromo básico, 250 g/l de cloruro de potasio, 15 g/l de bromuro de potasio y 51 g/l de formiato de potasio. Se ajustó el pH a 2.3 medido a 25 °C por la adición de ácido sulfúrico.

Se depositó el recubrimiento de Cr-CrOx a diferentes densidades de corriente (véase Tabla). El tiempo de electrólisis (deposición) fue 1 s y la temperatura del electrolito fue 50 °C.

40 Tabla 1 – resultados de deposición

corriente	densidad de corriente	de velocidad de rotación	de tiempo de deposición	Cr-(XRF)	Cr-(XPS)
[A]	[A/dm ²]	[RPM]	[s]	[mg/m ²]	[mg/m ²]
70.0	26.9	776	1.0	42.6	43.8
75.0	28.9	776	1.0	68.0	76.3

corriente	densidad de corriente	de velocidad de rotación	de tiempo de deposición	Cr-(XRF)	Cr-(XPS)
80.0	30.8	776	1.0	99.7	95.4
85.0	32.7	776	1.0	134.4	157.1
90.0	34.6	776	1.0	171.8	186.2

Todas las muestras mostraron una apariencia de metal brillante. Una imagen de SEM de la muestra de la capa de Cr-CrOx depositada a una corriente de densidad de 28.9 A/dm² muestra que los granos de son pequeños, empacados cerrados y tienen una distribución de tamaño homogénea.

5 La cantidad de cromo total depositada fue determinada por medio de análisis de XRF (Fluorescencia de rayos X). Los valores de XRF reportados se corrigen por la contribución del sustrato.

10 Se registraron los perfiles de espectro de Espectroscopia de Fotoelectrón de rayos X (XPS) y profundidad en un Kratos XSAM-800 usando Al-K α rayos X de 1486.6 eV. Se calibró la rata de pulverización catódica usando un estándar de 30 nm Ta₂O₅ en T_a y fue 0.57 nm/min. La rata de pulverización catódica para especies de Cr es similar a Ta₂O₅. La cantidad de cromo total depositado también fue obtenido de mediciones de XPS por integración de contribuciones de todas las especies de Cr.

Además de XPS también se usó Microscopia de Electrón de Transmisión (TEM) y análisis de rayos X de Dispersión de Energía (EDX) para caracterizar el recubrimiento de Cr-CrOx. Se prepararon los especímenes de TEM por medio de Haz de Iones Focalizado (FIB).

15 La cantidad de cromo total medido por XPS y XRF es medida versus la densidad de la corriente en la Figura 4. Los resultados de las mediciones de XPS concuerdan muy bien con los resultados de las mediciones de XRF.

20 En la Figura 5 la composición de la capa de Cr es medida como una función de la densidad de corriente, determinada a partir de los espectros de XPS registrados. La capa de Cr consiste en una mezcla de óxido de Cr, metal de Cr y carburo de Cr. Los óxidos de Cr no están presentes como una capa distinta en la superficie más externa, pero los óxidos parecen estar dispersos en toda la capa. La capa de Cr consiste principalmente en Cr metálico. El aumento de la densidad de corriente da pesos de recubrimiento de Cr más altos y un aumento relativo del metal de Cr en la capa. Casi toda la corriente eléctrica adicional es usada para depositar metal de Cr. El aumento en óxido de Cr y carburo de Cr es muy pequeño.

25 Para obtener el número semicuantitativo (clasificación) de la porosidad el % en peso de los elementos del sustrato (es decir Sn y Fe) se dividió por el % en peso del elemento de recubrimiento (Cr). Las concentraciones fueron integradas sobre los primeros 3.5 nm para mejores estadísticas. Esto se puede hacer de manera segura porque aún el recubrimiento más delgado es más grueso que 6 nm.

30 En la Figura 6 la porosidad de la capa Cr es medida contra el peso de recubrimiento de Cr. Esta figura muestra que la porosidad disminuye fuertemente con el aumento del peso de recubrimiento. Una imagen de TEM (Figura 7, la capa Pt fue depositada después para proteger el recubrimiento durante la preparación de la muestra de TEM y la barra de distancia indicó una longitud de 50 nm), y un barrido de línea de EDX (Figura 8) de la muestra de la capa de Cr-CrOx depositada a una densidad de corriente de 28.9 A/dm² confirmó que la capa de Cr está cerrada y principalmente consiste en metal de Cr.

35 Las muestras de láminas de acero con un recubrimiento de FeSn como se describió aquí anteriormente fueron proporcionadas con un recubrimiento de Cr-CrOx de un electrolito de cromo trivalente, con la composición como se describió anteriormente activando primero las muestras en una solución de ácido sulfúrico de 50 g/l a temperatura ambiente por aproximadamente 10 s, seguido por un enjuague exhaustivo con agua desionizada. Las muestras fueron después colocadas entre 2 ánodos de grafito en una celda chapada llenada con el electrolito de cromo trivalente. La distancia entre la muestra y cada ánodo fue 50 mm. La solución fue agitada moderadamente mediante un agitador magnético.

Se produjeron diferentes conjuntos de muestras, de los cuales los resultados del conjunto con un promedio de peso de recubrimiento de Cr-CrOx de ca. 70 mg/m² y el conjunto con un promedio de peso de recubrimiento de Cr-CrOx de ca. 20 mg/m² se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: condiciones de enchapado

densidad de corriente	tiempo de deposición	Cr (XRF)
[A/dm ²]	[s]	[mg/m ²]
15.0	0.5	21 ± 5
15.0	1.0	68 ± 10

5

Después de la electrodeposición del recubrimiento de Cr-CrOx cada muestra fue enjuagada exhaustivamente con agua desionizada y secada por medio de un conjunto de rodillos escurridores.

10 Todas las muestras fueron proporcionadas posteriormente con una película de PET de 20 micrones de grosor disponible comercialmente, a través de laminación (sellamiento por calor). Después de la laminación las muestras fueron postcalentadas a temperaturas encima del punto de fundición del PET y posteriormente enfriadas en agua a temperatura ambiente según un régimen normal de procesamiento en laminación de PET de sustratos de metal.

15 El mismo procedimiento de laminación fue seguido por los materiales de referencia, que consistieron en láminas de acero recubierto de FeSn sin un recubrimiento de Cr-CrOx y láminas tomadas de una bobina producida comercialmente de TFS (Acero Libre de Estaño a.k.a. ECCS). Este TFS es producido desde un cromo hexavalente basado en baño enchapado.

20 Las láminas laminadas se usaron para producir latas de DRD (operación de extracción simple reextracción, relación de extracción de 1.6, sin adelgazamiento/dimensionamiento, diámetro del blanco de 100 mm.). Las latas llenadas con una solución de 3.6 % de NaCl en agua del grifo aireada. Las latas fueron cerradas con una costura doble estándar y esterilizadas por 60 minutos a 121 °C. Las latas fueron entonces enfriadas a temperatura ambiente, abiertas, enjuagadas brevemente y secadas por un día. El fondo y la pared de las latas fueron evaluadas por manchas de corrosión y/o deslaminación del recubrimiento del PET. Esta es una prueba muy dura para este sistema de laminado como el desempeño del TFS (referencia 2) muestra. Aún para un producto comercializado y muy exitoso, todavía hay una pequeña cantidad de deslaminación discernible. En circunstancias normales del uso del producto, esta deslaminación no ocurre, pero la prueba severa es una forma rápida y representativa de clasificar diferentes sistemas de recubrimiento. Esta prueba muestra que iniciando a un grosor del recubrimiento de conversión de Cr-CrOx de ~20 mg Cr/m² ya resulta en una mejora significativa en comparación con las muestras sin recubrimiento de Cr-CrOx y que iniciando en un grosor de aproximadamente 60 mg Cr/m² el desempeño ya es idéntico a la de los productos actuales.

30 Los resultados fueron clasificados de acuerdo con el grado de deslaminación en la parte del fondo de las latas en la Tabla 3.

35

Tabla 3 – resultados de deslaminación

FeSn sin un recubrimiento de conversión (referencia 1)	FeSn sin un recubrimiento de conversión de Cr-CrOx (~ 20 mg Cr/m ²)	FeSn sin un recubrimiento de conversión de Cr-CrOx (~ 70 mg Cr/m ²)	TFS (referencia 2)
-	-	+	+
-- deslaminación sobre más de 50 % de la superficie - deslaminación entre 20 y 50 % de la superficie + deslaminación entre 1 y 5 % de la superficie			

5 Los resultados mostraron que aplicando un recubrimiento de Cr-CrOx se tiene un efecto muy positivo en términos de la supresión de la deslaminación de recubrimiento. Al aplicar un recubrimiento de Cr-CrOx grueso se obtiene un nivel de desempeño del producto similar a los de TFS producidos en la actualidad.

Reivindicaciones

1. Sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado que comprenden
 - un sustrato de acero reducido individual recocido por recristalización
 - un sustrato de acero de doble reducción que fue sometido a recocción por recristalización entre el primer y segundo tratamiento de enrollado frío, en el que uno o ambos lados del sustrato es recubierto con una capa de aleación de hierro-estaño que contiene por lo menos 80 por ciento en peso (% en peso) de FeSn (50 at.% de hierro y 50 at.% de estaño) y en la que la capa o capas de aleación de hierro-estaño son proporcionadas con una capa de recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo producida por un proceso de electrogalvanizado de cromo trivalente, y en el que el grosor de la capa de recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo corresponde a por lo menos 20 mg Cr/m².
2. El sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la capa de aleación de hierro-estaño contiene por lo menos 85 % en peso de FeSn, preferiblemente por lo menos 90 % en peso, más preferiblemente por lo menos 95 % en peso.
3. El sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en la que a la capa de difusión de hierro-estaño se proporciona una capa de estaño antes de la aplicación de la capa de recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo, en la que opcionalmente la capa de estaño fue a continuación refluida antes de la aplicación de la capa de recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo.
4. El sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que:
 - a. el peso de recubrimiento de estaño inicial, antes de recocción para formar la capa de aleación de hierro-estaño es a lo sumo 1000 mg/m², preferiblemente por lo menos 100 y/o a lo sumo 600 mg/m² de sustrato, y/o
 - b. en el que la capa de óxido de metal de cromo-óxido de cromo tiene preferiblemente un contenido de cromo total de entre 20 y 140 mg/m², más preferiblemente entre 40 y 90 mg/m² y más preferiblemente entre 60 y 80 mg/m².
5. El sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que al sustrato recubierto se suministra adicionalmente un recubrimiento orgánico, que consiste en ya sea un recubrimiento orgánico termoestable, o un recubrimiento de capa individual termoplástico, o un recubrimiento de polímero de multicapa termoplástico, preferiblemente en el que el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento de polímero que comprende una o más capas que comprenden resinas termoplásticas tales como poliésteres o poliolefinas, resinas acrílicas, poliamidas, cloruro de polivinilo, resinas de fluorocarbono, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros a los que se han añadido grupos funcionales; y/o copolímeros de los mismos; y o mezclas de los mismos.
6. El sustrato recubierto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el sustrato es sometido a una operación de estiramiento en cualquier momento después de la recocción por difusión para mejorar las propiedades mecánicas a granel del sustrato de acero y/o para mejorar la forma de la tira y/o para mejorar la estructura de la superficie, preferiblemente en la que la operación de estiramiento es lograda por:
 - a. paso del material a través de un molino templado y aplicación de una reducción en el grosor entre 0 - 3%, preferiblemente por lo menos 0.2%; o por
 - b. paso del material a través de un nivelador de estiramiento.
7. El proceso para producir un sustrato de acero recubierto para aplicaciones de empaquetado, donde el proceso comprende los pasos de:
 - Proporcionar
 - un sustrato de acero con reducción individual recocido por recristalización, o

- un sustrato de acero con doble reducción que fue sometido a recocción por recristalización entre el primer y segundo tratamiento de enrollado frío;

5 • Proporcionar una primera capa estaño en uno o ambos lados del sustrato de acero en un primer paso de enchapado, preferiblemente en el que el peso del recubrimiento de estaño es a lo sumo 1000 mg/m², preferiblemente por lo menos 100 y/o a lo sumo 600 mg/m² de la superficie del sustrato;

10 • Recocer por difusión el sustrato de la placa negra proporcionada con dicha capa de estaño en una atmósfera de gas reductor a una temperatura de recocción T_a de por lo menos 513 °C por un tiempo t_a suficiente para convertir la primera capa de estaño en una capa o capas de aleación de hierro-estaño para obtener una capa o capas de aleación hierro-estaño que contiene o contienen por lo menos 80% en peso (% en peso) de FeSn (50 % de átomos de hierro y 50 % de átomos de estaño);

• Enfriar rápidamente el sustrato con las capas de aleación hierro-estaño en un medio inerte, de enfriamiento no oxidante, mientras se mantiene el sustrato recubierto en una atmósfera de gas reductora o inerte antes del enfriamiento, con el fin de obtener un óxido de superficie robusto, estable;

15 • Depositar un recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo en el sustrato con las capas de aleación de hierro-estaño que comprende la deposición electrolítica en dicho sustrato, de dicho recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo en un paso de enchapado de una solución de enchapado que comprende una mezcla de un compuesto de cromo trivalente, un agente quelante, una sal de mejora de conductividad opcional, un despolarizador opcional, un surfactante opcional y al que se pueden añadir un ácido o base para ajustar el pH.

20 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el enfriamiento rápido es logrado por medio de enfriamiento en agua, en el que el agua usada para enfriamiento tiene una temperatura entre temperatura ambiente y 80°C, preferiblemente entre temperatura ambiente y 60°C, y en el que el proceso de enfriamiento es diseñado de tal manera que crea y mantiene una rata de enfriamiento homogénea sobre el ancho de la tira.

9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8 en el que:

• El proceso de recocción comprende:

25 uso de una unidad de calentamiento capaz de generar una rata de calentamiento que excede preferiblemente 300°C/s, como una unidad de calentamiento inductiva, en una atmosfera que contiene hidrógeno tal como HNX, y/o

seguido por una impregnación térmica que es mantenida a la temperatura de recocción para homogenizar la distribución de temperatura a través del ancho de la tira, y/o

30 • el proceso de recocción es seguido directamente por enfriamiento rápido a una rata de enfriamiento de por lo menos 100°C/s, y/o

• en el que el enfriamiento es preferiblemente ejecutado en una atmósfera de gas reductor tal como una atmósfera de HNX, y/o

35 • el enfriamiento es preferiblemente ejecutado por medio de enfriamiento con agua, usando boquillas de atomización (sumergidas), en el que el agua usada para enfriamiento tiene un mínimo contenido de oxígeno disuelto y/o tiene una temperatura entre temperatura ambiente y 80°C, preferiblemente entre temperatura ambiente y 60°C, mientras se mantiene el sustrato con las capas de aleación de hierro-estaño protegido del oxígeno manteniendo una atmósfera de gas inerte o reductor, tal como gas de HNX, antes del enfriamiento.

40 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 en el que el agente quelante comprende un anión de ácido fórmico, la sal que mejora la conductividad contiene un catión de metal alcalino y el despolarizador comprende una sal que contiene bromuro.

11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en el que las especies catiónicas en el agente quelante, la sal que mejora la conductividad y el despolarizador es potasio.

12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de reivindicaciones 7 u 11 en el que la capa de difusión de hierro-estaño es proporcionada con una capa de estaño antes de la aplicación del recubrimiento de metal de cromo - óxido

de cromo, opcionalmente en el que la capa de estaño a continuación es refluida antes de la aplicación del recubrimiento de metal de cromo - óxido de cromo.

5 13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de reivindicaciones 7 a 12 en el que el sustrato recubierto es proporcionado adicionalmente en uno o ambos lados con un recubrimiento orgánico, que consiste en un recubrimiento orgánico termoendurecible por un paso de lacado, o una capa individual termoplástica, o un polímero multicapa termoplástico por un paso de laminación de película o un paso de extrusión directa, preferiblemente en el que el recubrimiento de polímero termoplástico es un sistema de recubrimiento de polímero que comprende una o más capas que comprende resinas termoplásticas tales como poliésteres o poliolefinas, resinas acrílicas, poliamidas, cloruro de polivinilo, resinas de fluorocarbono, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, 10 poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros con grupos funcionales; y/o copolímeros de los mismos; y o mezclas de los mismos.

14. El proceso de acuerdo con una cualquiera las reivindicaciones 7 a 13 en el que se escoge un ánodo que reduce o elimina la oxidación de iones de Cr(III) a iones de Cr(VI) durante el paso de enchapado.

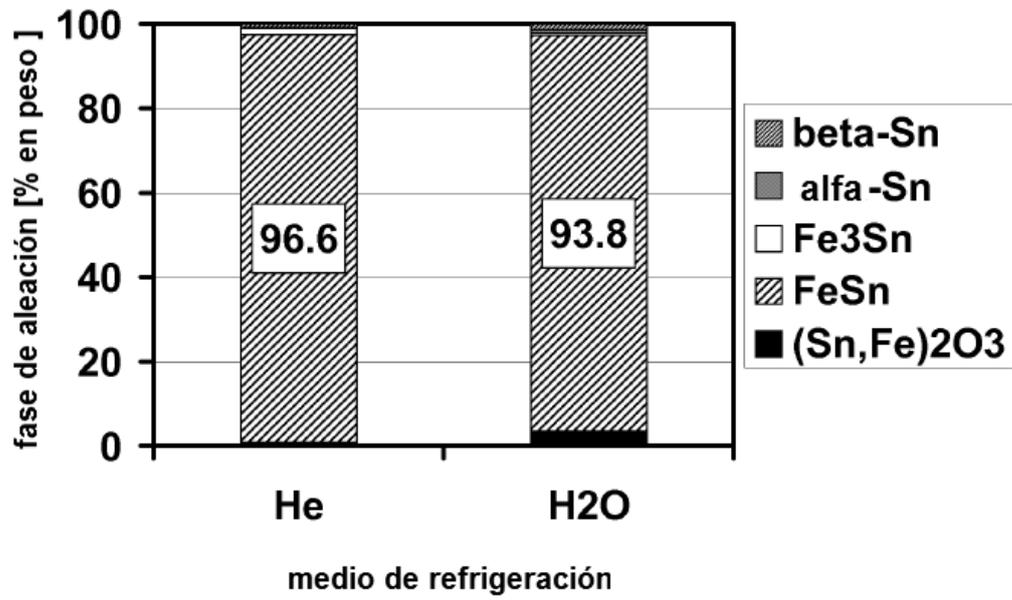


Figura 1

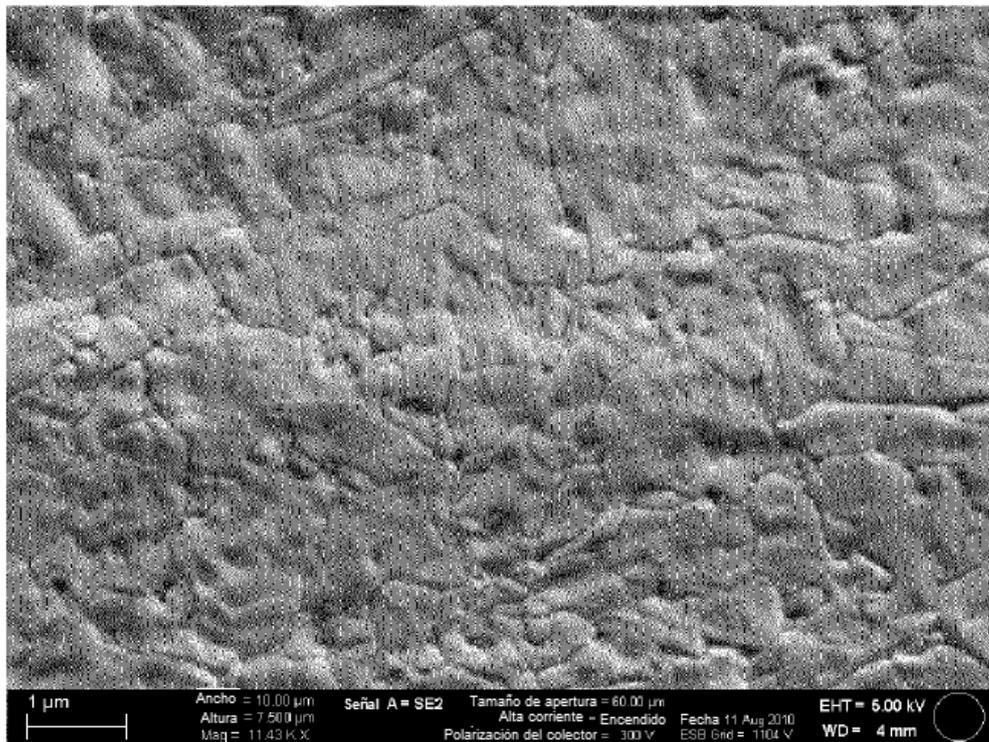


Figura 2

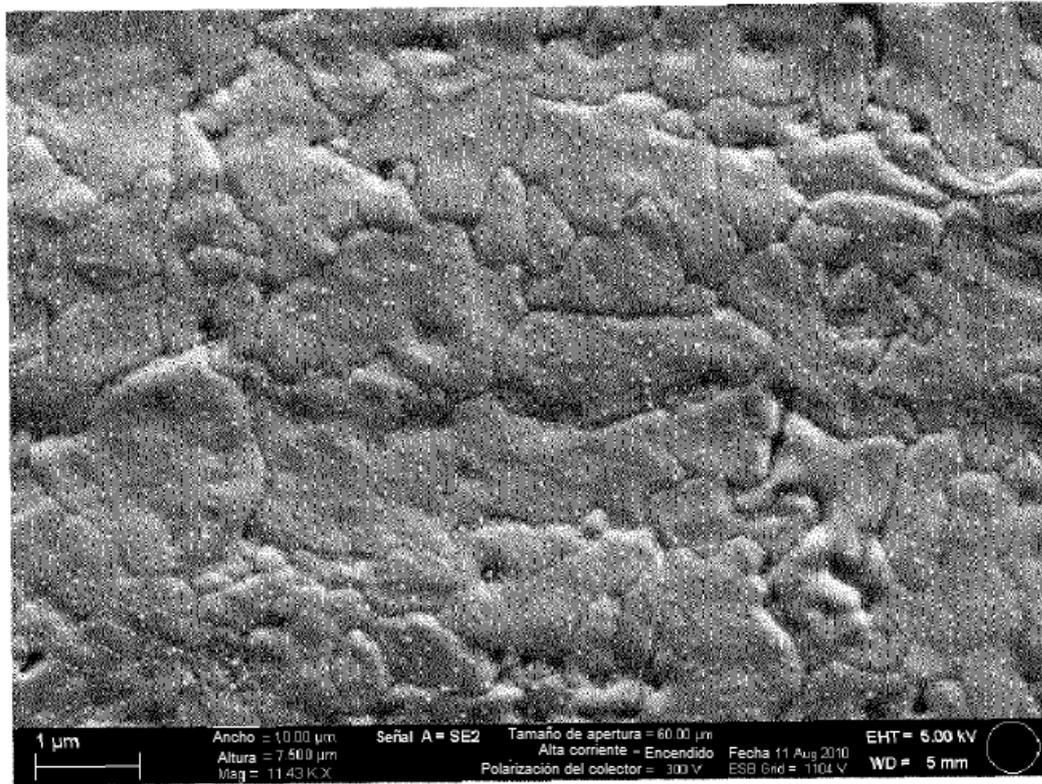


Figura 3

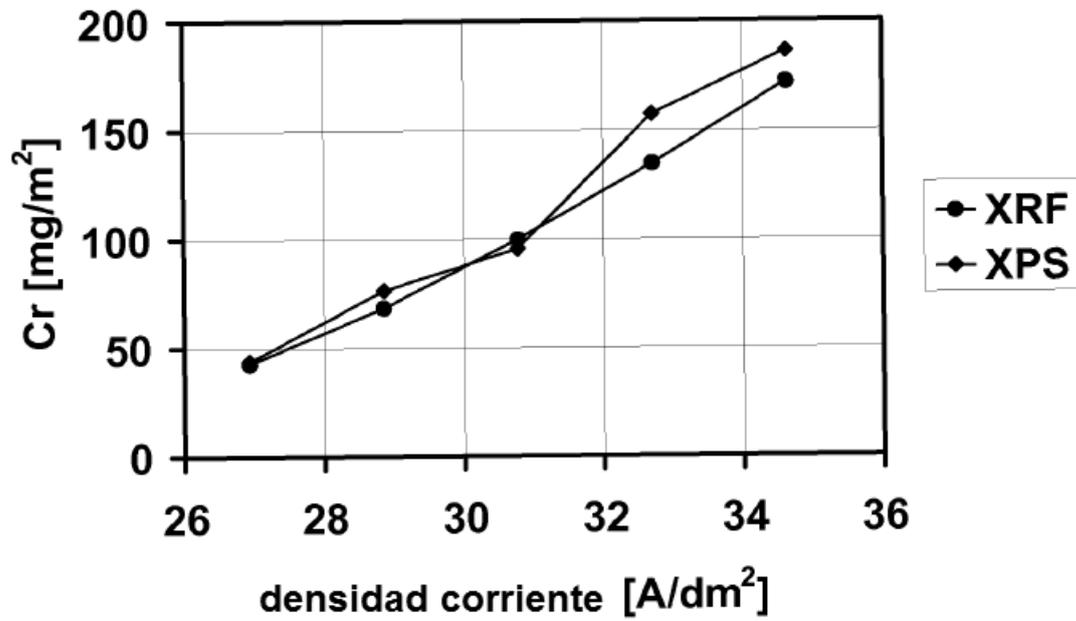


Figura 4

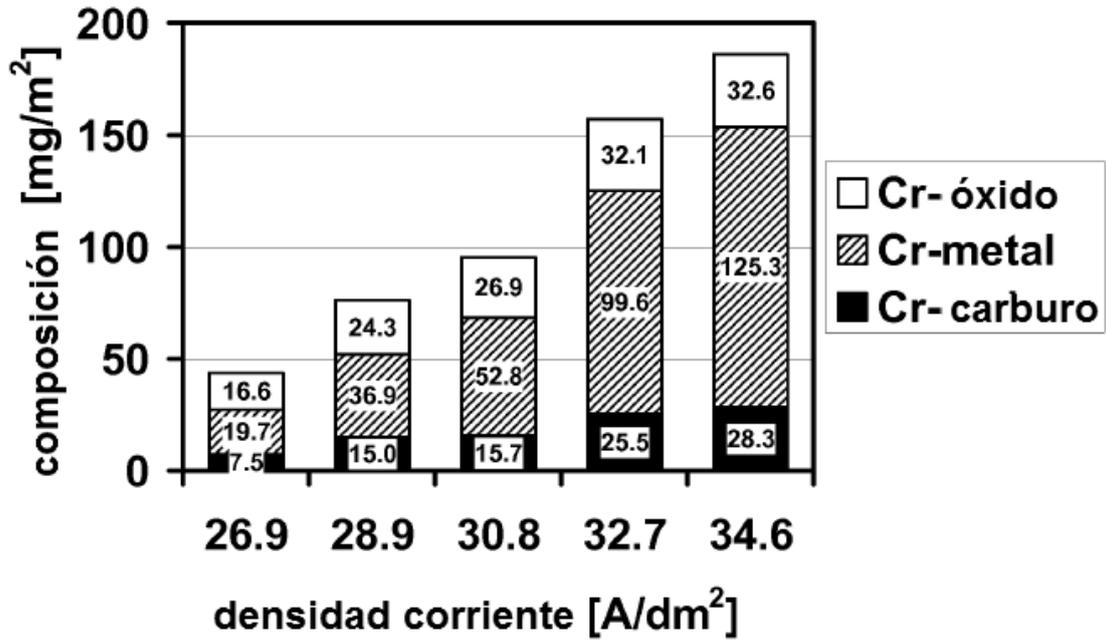


Figura 5

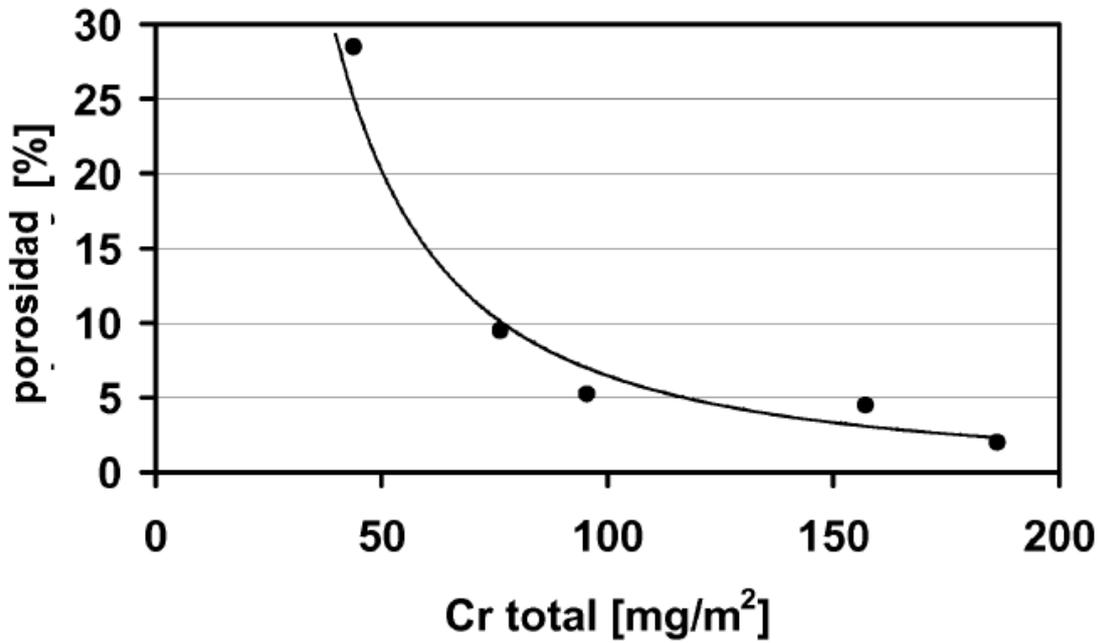


Figura 6

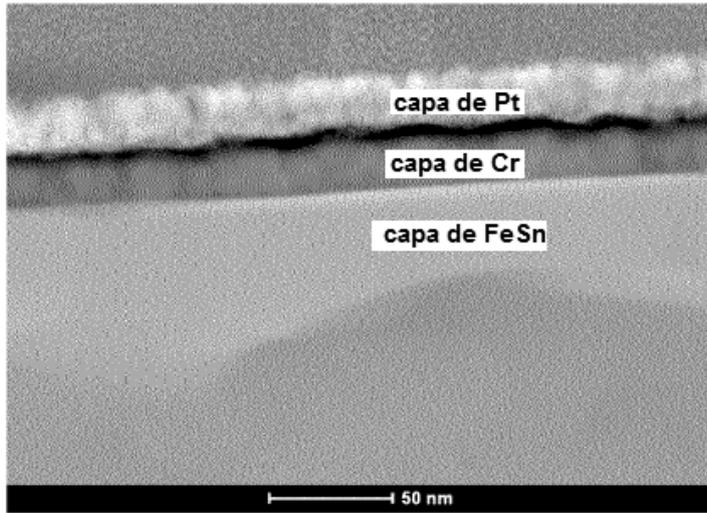


Figura 7

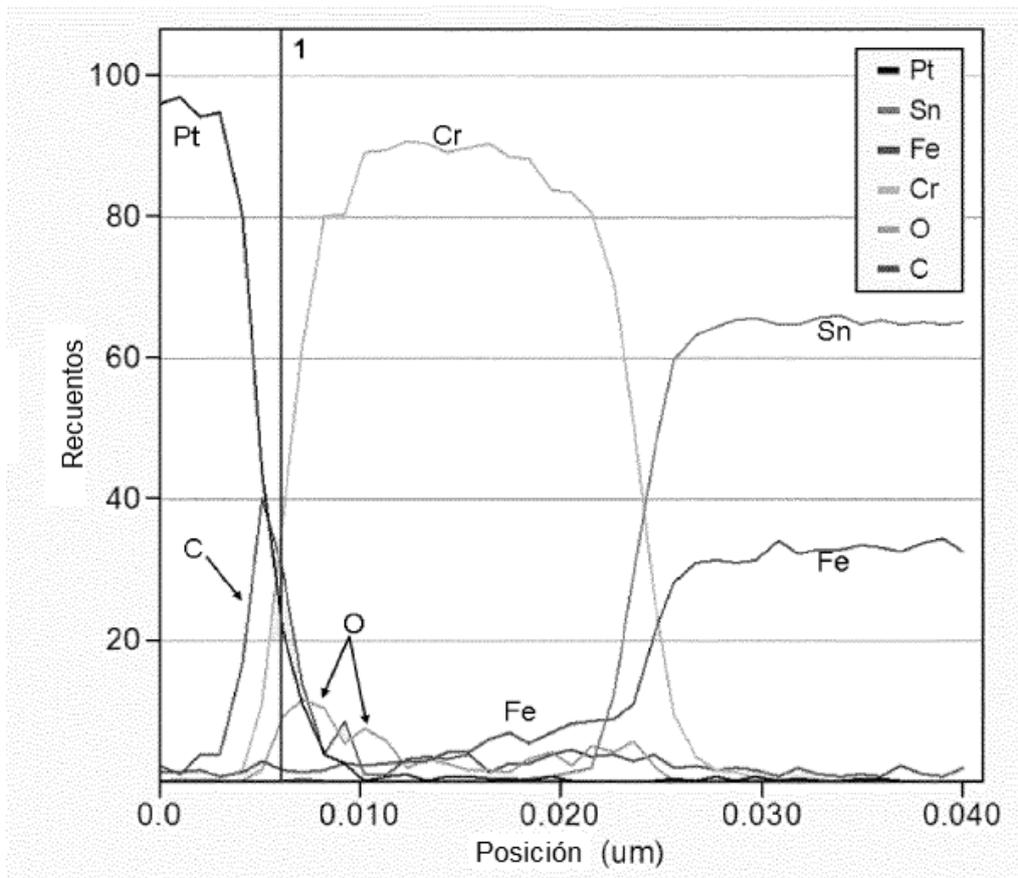


Figura 8