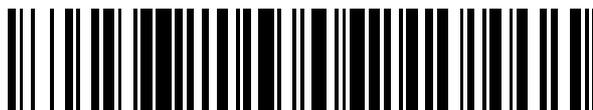


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 853**

51 Int. Cl.:

<b>C21D 8/02</b>	(2006.01)	<b>C23C 2/08</b>	(2006.01)
<b>C21D 8/04</b>	(2006.01)		
<b>C25D 5/50</b>	(2006.01)		
<b>C21D 1/72</b>	(2006.01)		
<b>C21D 1/76</b>	(2006.01)		
<b>C21D 6/00</b>	(2006.01)		
<b>C21D 9/46</b>	(2006.01)		
<b>C21D 1/667</b>	(2006.01)		
<b>C21D 1/18</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/00</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2013 PCT/EP2013/056780**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13144320**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2013 E 13715649 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2831294**

54 Título: **Un proceso para producir un sustrato de acero recubierto de recocido de recuperación**

30 Prioridad:

**30.03.2012 EP 12162441**

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

**30.01.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CAMPANIELLO, JEAN JOSEPH;  
WIJENBERG, JACQUES HUBERT OLGA JOSEPH  
y  
PORTEGIES ZWART, ILJA**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 2 598 853 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

Un proceso para producir un sustrato de acero recubierto de recocido de recuperación

5 Está invención se relaciona con un proceso para producir un sustrato de acero recubierto de recocido de recuperación para aplicaciones de empaquetado y un producto de acero empaquetado producido de este modo.

10 Se proporciona generalmente acero de empaquetado de productos de molino de estaño reducidos individuales o dobles en espesores entre 0.14 y 0.49 mm. Se lamina en frío un producto de molino de estaño de Reducción Individual (SR) directamente para el calibre terminado y después de recocido de recristalización. Se produce la recristalización de recocido continua o recocido discontinua del material laminado en frío. Después de recocer el material es usualmente laminado de temple, típicamente mediante la aplicación de una reducción de espesor de 1 - 2%, para mejorar las propiedades del material. Se le da a un producto de molino de estaño de Reducción Doble (DR) una primera reducción en frío para alcanzar un calibre intermedio, recocido de recristalización y después otra reducción fría para el calibre final. El producto DR resultante es más rígido, más duro, y más fuerte que SR, permite a los clientes usar acero de calibre más ligero en su aplicación. Éstos aceros de empaquetado SR y DR no recubiertos, laminados en frío, recocidos de recristalización y opcionalmente laminados de temple se les conoce como chapa negra. La primera y segunda reducción en frío se puede dar en la forma de una reducción de laminado en frío en un molino de laminación en frío en tándem que comprende usualmente una pluralidad de (usualmente 4 o 5) posiciones de laminación.

25 El Recocido de Recuperación (RA) es un método de costo eficiente para producir aceros de empaquetado a un nivel de resistencia comparable a los grados de Reducción Doble (DR), pero con una mejor capacidad de formación y notablemente valores de elongación. Existen tres etapas en un proceso de recocido, siendo la primera la fase de recuperación, que resulta en ablandamiento del metal a través de una eliminación parcial de defectos de cristal (el tipo primario de los cuales son dislocaciones) y una disminución de la energía almacenada introducida durante la deformación. La fase de recuperación cubre todos los fenómenos de recocido que ocurren antes de la aparición de nuevos granos de cadena libre. La segunda fase es recristalización, donde nuevos granos forman núcleos con alto ángulo límite y crecen a expensas de granos con alta energía almacenada. Se debe evitar esto en el proceso y producto de acuerdo con la invención porque lleva a una disminución repentina y dramática de las propiedades de tensión y aumenta los valores de elongación. La tercera etapa es el crecimiento del grano después de la recristalización.

35 Desafortunadamente un inconveniente de RA es que las propiedades mecánicas son usualmente no homogéneas a lo largo de la longitud de la de la banda y también de banda a banda. Estas variaciones en propiedades mecánicas son las consecuencias de una respuesta demasiado dinámica del grado y/o fluctuaciones de la temperatura del horno de recocido.

40 Es un objetivo de la invención proporcionar mejor control de las condiciones de recocido de recuperación.

Es también un objetivo de la invención proporcionar material recocido de recuperación con propiedades reproducibles.

45 Es también un objetivo de la invención proporcionar un acero de resistencia alta de costo más eficiente para propósitos de empaquetado, que tiene una superficie exterior resistente a la corrosión.

Una o más de estos objetivos es alcanzado por un proceso para producir un sustrato de acero recubierto recocido de recuperación para aplicaciones de empaquetado, que comprende los pasos de:

50 • proporcionar una plancha de acero o banda adecuada para producir una banda laminada en caliente baja en carbono, ultra baja en carbono o ultra baja en carbono para producir acero de empaquetado mediante laminado en caliente a una temperatura de acabado superior o igual al punto de transformación  $A_{r3}$ ;

55 • laminar en frío la banda de acero resultante para producir un sustrato de acero reducido individual;

• electrodepositar una capa de estaño en uno o ambos lados del sustrato de acero reducido individual para producir un sustrato de acero recubierto de estaño, en el que el peso del recubrimiento de la capa o capas de estaño en uno o ambos lados del sustrato es como máximo  $1000 \text{ mg/m}^2$ ;

60 • recocer el sustrato de acero recubierto de estaño a una temperatura  $T_a$  de al menos  $513^\circ\text{C}$  por un tiempo de recocido  $t_a$ ;

65 • para convertir una capa de estaño en una capa de aleación hierro-estaño que contiene al menos 80 % en peso (% en peso) de FeSn (50 % atómico de hierro y 50 % atómico de estaño), y

- para obtener simultáneamente una microestructura recubierta y en la que no toma lugar recristalización de sustrato reducido individual (es decir recocido de recuperación);

- enfriar rápidamente el sustrato recocido a una rata de enfriamiento de al menos 100°C/s, y/o.

5 La conversión de la capa de estaño en una capa de aleación hierro-estaño que contiene al menos 80 % en peso (% en peso) de FeSn (50 % atómico de hierro y 50 % atómico de estaño) implica que no hay estaño no aleado restante en el sustrato.

10 La invención también se realiza en un producto de acero de empaquetado, tal como una lata, una tapa de lata o un fondo de lata, que comprende un sustrato de acero bajo en carbono, ultra bajo en carbono o ultra bajo en carbono suministrado en uno o ambos lados con una capa de aleación hierro-estaño que contiene al menos 80 % en peso (% en peso) de FeSn (50 % atómico de hierro y 50 % atómico de estaño) en el que la capa de aleación hierro-estaño se produjo mediante el suministro del sustrato en uno o ambos lados dichos del sustrato con una capa de estaño  
15 seguido por un paso de recocido a una temperatura  $T_a$  de al menos 513°C por un tiempo de recocido  $t_a$  para formar la capa de aleación hierro-estaño y en la que el paso de recocido simultáneamente proporciona un sustrato recocido de recuperación, seguido por enfriamiento rápido del sustrato recocido.

20 El documento WO2012045791 divulga un proceso para producir una capa de aleación de hierro-estaño en un sustrato de hierro reducido doble recocido.

El documento US3174917 divulga un proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado mediante la producción de una capa de aleación de hierro-estaño en un sustrato de acero de placa.

25 Se proporcionan relaciones preferidas en las reivindicaciones adjuntas.

En el proceso de acuerdo con la invención se proporciona una banda de acero o tira adecuada para producir banda laminada en caliente baja en carbono, ultra baja en carbono o ultra baja en carbono para producir acero de empaquetado mediante laminado en caliente o una temperatura de finalización más alta que o igual a el punto de transformación  $A_{r3}$ . Un acero bajo en carbono en el contexto de esta invención tiene un contenido de carbono de máximo 0.05%, un acero ultra bajo en carbono tienen un contenido de máximo 0.02%, y uno ultra bajo en carbono tiene un contenido de máximo 0.003%. En una realización de la invención el acero es un acero libre intersticial, preferiblemente uno ultra bajo en carbono. En estos aceros los elementos intersticiales carbono y nitrógeno están ligados a elementos como niobio.

35 El acero laminado en caliente es laminado en frío para producir un sustrato de acero reducido individual (SR).

En el laminado en frío, sustratos de dureza completa, se deposita una capa de estaño subsecuentemente. Los sustratos son llamados sustratos de dureza completa porque el sustrato SR no ha sido sometido a recocido de recristalización después del paso de laminado en frío. De manera que la microestructura del sustrato todavía está fuertemente deformada.

40 Después del estañado, el sustrato de acero recubierto de estaño es recocido a una temperatura  $T_a$  de al menos 513°C por un tiempo de recocido  $t_a$  para convertir la capa de estaño en una capa de aleación hierro y estaño que contiene al menos 80 % en peso (% en peso) de FeSn (50 % atómico de hierro y 50 % atómico estaño), y para obtener simultáneamente una microestructura recuperada y en la que no toma lugar recristalización del sustrato reducido individual (es decir recocido de recuperación). Después de este recocido combinado de difusión/recuperación se enfría rápidamente el sustrato recocido.

50 La temperatura  $T_a$  y el tiempo de recocido  $t_a$  son relativamente altos y cortos, de manera que toma lugar el recocido de difusión mientras simultáneamente el recocido de recuperación del sustrato. La reducción en resistencia de tensión y límite de resistencia permanece restringido debido al corto tiempo de recocido, pero el efecto de recuperación genera un incremento significativo en los valores de elongación. Los parámetros del proceso son controlados muy cuidadosamente porque la ventana de proceso tiempo-temperatura para recocido de difusión es crítica en términos de obtención de las cantidades deseadas de FeSn (50:50) en la capa de aleación de difusión. Ya que es esta capa la que proporciona la protección de corrosión, el control de estos parámetros es crítico. Éste grado de control del perfil T-t también asegura que el proceso de recuperación, que es un proceso activado térmicamente, sea reproducible sobre la longitud y anchura de la banda, y de banda a banda.

60 El término "microestructura de recuperación" se entiende para indicar la microestructura laminada en frío tratada con calor que muestra recristalización mínima o ninguna recristalización, con tal recristalización eventual confinada a áreas localizadas tal como los bordes de la banda. Preferiblemente la microestructura es completamente no recristalizada. La microestructura del acero de empaquetado es por lo tanto no recristalizada sustancialmente o completamente. Esta microestructura recuperada proporciona el acero con una capacidad de deformación aumentada significativamente a expensas de una disminución limitada en la resistencia.

65

Los inventores encontraron que es necesario para el recocido de difusión un sustrato de acero recubierto con estaño a una temperatura ( $T_a$ ) de al menos 513 °C para obtener la capa de recubrimiento hierro-estaño deseada. Se escoge el tiempo de recocido de difusión ( $t_a$ ) a la temperatura de recocido de fusión  $T_a$  tal que se obtiene la conversión de la capa de estaño en la capa hierro-estaño. El componente de aleación de hierro-estaño predominante y preferentemente único en la capa de hierro-estaño es FeSn (es decir 50 porcentaje atómico (porcentaje atómico) de hierro y 50 porcentaje atómico de estaño). Se debe notar que la combinación del tiempo de recocido de difusión y temperatura es intercambiable hasta cierto punto. Un  $T_a$  alto y a una  $t_a$  corta resultará en la formación de la misma capa de aleación de hierro-estaño que a una  $T_a$  más corta y a una  $t_a$  más larga. Se requiere la  $T_a$  mínima de 513°C, porque a temperaturas más bajas no se forma la capa de FeSn (50:50) deseada. También el recocido de difusión no tiene que proceder a una temperatura constante, pero el perfil de temperatura también puede ser tal que se obtiene una temperatura pico. Es importante que se mantenga la temperatura mínima de 513°C por un tiempo suficientemente largo para lograr la cantidad deseada de FeSn en la capa de difusión de hierro-estaño. De manera que toma lugar el recocido de difusión a una temperatura constante  $T_a$  por un cierto periodo de tiempo, o el recocido de difusión puede, por ejemplo, implicar una temperatura de metal pico de  $T_a$ . En el caso posterior la temperatura de recocido de difusión no es constante. Se encontró que es preferible usar una temperatura de recocido de difusión de  $T_a$  de entre 513 y 645°C, preferiblemente de entre 513 y 625°C. A una  $T_a$  más baja el proceso de recuperación procede más lentamente. La temperatura máxima está limitada por la ventana para la formación de FeSn y por la temperatura de recristalización del sustrato deformado.

En una realización de la invención, la temperatura de recocido máxima está limitada a 625°C, y preferiblemente la temperatura de recocido máxima está limitada a 615°C.

Los inventores encontraron el FeSn más alto contenido en la capa de aleación de hierro-estaño se obtuvo cuando se escogió la temperatura de recocido para ser al menos 550°C.

En una realización preferida se proporcionó un proceso para producir un sustrato recubierto para empaquetado en el que el tiempo en  $T_a$  es máximo 4 segundos, preferiblemente máximo 2 segundos, y más preferiblemente en el que no hay tiempo de permanencia en  $T_a$ . En el caso posterior el recocido de difusión toma lugar calentando sustrato a la temperatura de metal pico de  $T_a$  después de la cual se enfría el sustrato. El tiempo de permanencia corto en  $T_a$  permite la producción de la capa de aleación de hierro-estaño en una línea de estañado convencional modificada apropiadamente. El control cuidadoso de estos parámetros asegura un proceso de recocido de recuperación reproducible.

Las propiedades químicas del acero recocido de recuperación dependen de la composición del grado, la reducción de laminado en frío y la diferencia entre la temperatura de recocido de recuperación y la temperatura de recristalización. Por lo tanto, las propiedades mecánicas finales pueden ser controladas en principio mediante la limitación de la liberación de la energía almacenada mediante la escogencia del ciclo de recocido adecuado. Más particularmente, entre láminas de acero hechas desde el mismo grado y que tiene la misma historia de procesamiento (laminado en caliente, reducción de laminado en frío) y ciclos de recocido equivalentes, se puede estimar la liberación de la energía almacenada usando la siguiente fórmula:

$$M = (T_a + 273) (\log t_a + 20) \times 10^{-3}$$

dónde  $T_a$  está en °C. Las láminas de acero con un coeficiente M similar tendrán propiedades mecánicas similares. Mediante la selección de los valores correctos para  $T_a$  y la  $t_a$ , se pueden determinar las propiedades deseadas del sustrato de recocido de recuperación y la capa de aleación de hierro-estaño.

En una realización preferida la capa de aleación hierro-estaño contiene al menos 85 % en peso de FeSn, preferiblemente al menos 90 % en peso, más preferiblemente al menos 95 % en peso. La capa de FeSn es una capa que cubre completamente la superficie del sustrato. Entre más alta sea la fracción de FeSn, mejor será la protección a la corrosión del sustrato. Aunque idealmente la capa de aleación de hierro-estaño consiste en FeSn únicamente, al parecer es difícil prevenir la presencia de fracciones muy pequeñas de otros compuestos tales como  $\alpha$ -Sn,  $\beta$ -Sn, Fe<sub>3</sub>Sn u óxido. Sin embargo, se ha encontrado que estas pequeñas fracciones de otros compuestos no tienen impacto en el desempeño del producto en ninguna forma. Se debe notar que no hay otras capas de Fe<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> presentes sino la capa FeSn el sustrato. Tampoco existe estaño no aleado restante en el sustrato.

El tiempo en  $T_a$  puede exceder un tiempo crítico para evitar la aparición de recristalización. En una realización preferida se proporciona un proceso para producir un sustrato recubierto para empaquetado en el que el tiempo en  $T_a$  es como máximo 4 segundos, preferiblemente máximo 2 segundos, y más preferiblemente en el que no hay tiempo de permanencia en  $T_a$ . En el caso posterior el recocido de difusión toma lugar mediante el calentamiento del sustrato a la temperatura metálica pico de  $T_a$  después de la cual se enfría el sustrato. El tiempo de permanencia corto en  $T_a$  permite la producción de la capa de aleación hierro-estaño con un sustrato recubierto en una línea de estañado convencional modificada apropiadamente y, adicionalmente, se previene la recristalización del sustrato deformado.

65

En una realización de la invención se proporciona la capa o capas de aleación de hierro-estaño con una capa de recubrimiento de metal de cromo-óxido de cromo producida por un procedimiento de galvanoplastia de cromo trivalente como se describió en la solicitud copendiente (EP12162415.9).

5 En una realización de la invención se proporciona un proceso en el que el recocido es realizado en una atmósfera de gas, tal como HNX, mientras se mantiene el sustrato recubierto en una atmósfera de gas reducido o inerte antes de enfriar que usa medio de enfriamiento no oxidante o ligeramente oxidante, con el fin de obtener un óxido superficial robusto, estable.

10 En una realización de la invención se logra el enfriamiento rápido después del recocido de difusión/recuperación por medios de temple con agua, en el que el agua usada para temple tiene una temperatura entre temperatura ambiente y su temperatura de ebullición. Es importante para mantener una tasa de enfriamiento homogénea sobre el ancho de la banda durante el enfriamiento para eliminar los riesgos de que la banda se deforme debido al pandeo de enfriamiento. Esto se puede lograr mediante la aplicación de agua de enfriamiento a través de un sistema de atomización (sumergido) que busca crear un patrón de enfriamiento uniforme en la superficie de la banda. Para asegurar una tasa 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 banda de acero caliente. Esto último puede resultar en el inicio de efectos de ebullición de película localizada (inestable) que pueden llevar a tasas de enfriamiento no uniformes sobre la superficie de la banda de acero, conduciendo potencialmente a la formación de pandeos de enfriamiento.

20 En una realización de la invención el procedimiento de recocido comprende i) el uso de una unidad de calentamiento capaz de generar una tasa de calentamientos preferiblemente que excede 300°C/s, como una unidad de calentamiento inductiva, en un hidrógeno que contiene atmósfera tal como HNX, y/o ii) seguido por un remojo en calor que es mantenido a la temperatura de recocido para homogenizar la distribución de temperatura a través del ancho de la banda, y/o iii) en el que se realiza preferiblemente el enfriamiento en una atmósfera de gas de reducción tal como una atmósfera HNX, y/o iv) se realiza preferiblemente el enfriamiento por medio de temple de agua, mediante el uso de boquillas de atomización (sumergidas), en las que el agua usada para temple tiene un contenido de oxígeno disuelto mínimo y tiene una temperatura entre temperatura ambiente y 60°C, mientras mantiene el sustrato con las capas de aleación de hierro-estaño blindadas del oxígeno manteniendo una atmósfera de gas inerte o reducida, tal como gas HNX, antes del temple.

25 En una realización de la invención el peso del recubrimiento de la capa o capas de estaño en uno o ambos lados del sustrato es al menos 100 y/o como máximo 600 mg/m<sup>2</sup> de la superficie del sustrato.

35 En una realización de la invención el acero comprende (% en peso):

- un contenido de carbono de 0.05% o menos, y/o
- 40 • un contenido de nitrógeno de 0.004% o menos, y/o
- un contenido de manganeso entre 0.05 a 0.5%, y/o
- un contenido de fósforo de 0.02% o menos, y/o
- 45 • un contenido de silicio de 0.02% o menos, y/o
- un contenido de azufre de 0.03% o menos, y/o
- 50 • un contenido de aluminio de 0.1% o menos, y/o
- opcionalmente uno o más de un contenido de niobio entre 0.001% y 0.1%, un contenido de titanio entre 0.001% y 0.15%, un contenido de vanadio entre 0.001% y 0.2%, un contenido de zirconio entre 0.001% y 0.1%, y un contenido de boro entre 5 y 50 ppm, y/o
- 55 • el restante que es hierro e impurezas inevitables.

60 En una realización preferida de la invención el contenido de carbono es como máximo 0.02%, preferiblemente máximo 0.003%, y/o el contenido de niobio es al menos 0.02 y/o máximo 0.08%, y/o el contenido de manganeso es al menos 0.2 y/o máximo 0.4%. Preferiblemente el contenido de niobio es al menos 0.03 y/o máximo 0.06%.

65 Al escoger un contenido de carbono de 0.003 o más bajo y un contenido de niobio convenientemente alto, el acero se vuelve libre de intersticial, que indica que el carbono y nitrógeno en el acero se unen al niobio. Esto resulta en un acero cuyas propiedades no se ven afectadas por el fenómeno de envejecimiento. Los átomos intersticiales, tal como carbono y nitrógeno, tienen un efecto marcado en el comportamiento de deformación del acero. El rendimiento discontinuo en el acero está relacionado fuertemente con intersticiales y puede resultar en bandas Lüders, que son

- perjudiciales para la apariencia superficial, y también puede promover la rotura prematura durante la formación o recuperación elástica no uniforme después de la deformación. Con el fin de combatir los efectos perjudiciales de especies intersticiales, los aceros libres de intersticiales son desprovistos esencialmente de soluto de carbono y nitrógeno. Estos aceros "libres de intersticiales" dependen predominantemente de la precipitación del estado sólido de carburos, nitruros, y carbonitruros sulfuros para reducir el contenido un intersticial del soluto. Adicionalmente, se reducen los contenidos de carbono y nitrógeno totales a contenidos extremadamente bajos, típicamente menos de 0.003 de porcentaje en peso de carbono y menos de 0.006 de porcentaje en peso de nitrógeno a través de técnicas de producción de acero modernas.
- 5
- 10 En una realización el sustrato recubierto es suministrado adicionalmente con un recubrimiento orgánico, que consiste en ya sea un recubrimiento orgánico termoestable, o un recubrimiento de capa individual termoplástico, o un recubrimiento polimérico de multicapa termoplástico.
- 15 En una realización preferida el recubrimiento polimérico termoplástico es un sistema de recubrimiento polimérico que comprende una o más capas que comprenden el uso de resinas termoplásticas 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:
- 20 • El poliéster es un polímero compuesto de ácido dicarboxílico y glicol. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido dicarboxílico naftaleno y ácido dicarboxílico ciclohexano. Los ejemplos de glicoles adecuados incluyen etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, neopentilglicol etc. Se pueden usar junto más de dos tipos de ácido dicarboxílico o glicol.
- 25 • Las poliolefinas incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno.
- Las resinas acrílicas incluyen por ejemplo, polímeros o copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido acrílico, éster del ácido metacrílico o acrilamida.
- 30 • Las resinas de poliamida incluyen, por ejemplo el llamado Nylon 6, Nylon 66, Nylon 46, Nylon 610 y Nylon 11.
- El cloruro de polivinilo incluye homopolímeros y copolímeros, por ejemplo con etileno o acetato de vinilo.
- 35 • Las resinas de fluorocarbonos incluyen por ejemplo polietileno tetrafluorado, polietileno monoclorado trifluorado, resina de etileno-propileno hexafluorado, fluoruro de polivinilo y fluoruro de polivinilideno.
- Los polímeros funcionalizados, por ejemplo mediante el injerto de anhídrido maleico, incluyen por ejemplo polietilenos modificados, polipropilenos modificados, copolímeros de acrilato de etileno modificados y acetatos de vinilo de etileno modificados.
- 40 Se pueden usar las mezclas de dos o más resinas. Adicionalmente, la resina puede ser mezclada con antioxidante, estabilizador de calor, absorbente de UV, plastificante, pigmento, agente de nucleación, agente antiestático, agente de liberación, agente antibloqueante, etc. El uso de tales sistemas de recubrimiento de polímero termoplástico ha mostrado que proporcionan excelente desempeño en la producción de latas y el uso de la lata, tal como la vida útil.
- 45 De acuerdo con un segundo aspecto se proporciona un acero de empaquetado que comprende un sustrato de acero bajo en carbono, ultra bajo en carbono o ultra bajo en carbono suministrado en uno o ambos lados con una capa de aleación de hierro-estaño que contiene al menos 80 porcentaje en peso (% en peso) de FeSn (50 % atómico de hierro y 50 % atómico de estaño) en el que se produce la capa de aleación de hierro-estaño mediante el suministro del sustrato en dicho uno o ambos sustratos con una capa de estaño seguido por un paso de recocido a una temperatura  $T_a$  de al menos 513°C para un tiempo de recocido  $t_a$  para formar la capa de aleación de hierro-estaño y en la que el paso de recocido proporciona simultáneamente un sustrato recocido de recuperación, seguido por enfriamiento rápido de un sustrato recocido.
- 50 Este acero es proporcionado tanto con un recubrimiento resistente a la corrosión en la forma de capa de aleación hierro/estaño como una buena proporción de resistencia/elongación como un resultado del sustrato de acero (SR) laminado en frío completamente duro recocido de recuperación.
- 55 En una realización de la invención se proporciona un producto de acero de empaquetado en el que el sustrato de acero comprende (en % en peso):
- 60 - 0.05% o menos C,
- 65 - 0.004% o menos N,

- 0.05% a 0.5% Mn,

- 0.02% o menos P,

5 - 0.02% o menos Si,

- 0.03% o menos S,

10 - 0.1% o menos Al,  
- opcionalmente uno o más de 0.001% a 0.1% de Nb, 0.001% a 0.15% de Ti, 0.001% a 0.2% de V, 0.001% a 0.1% de Zr, 5 a 50 ppm de B,

15 - el restante que es hierro e impurezas inevitables;

En una realización preferida se proporciona un producto de acero empaquetado en el que:

• el contenido de carbono es como máximo 0.02%, y/o

20 • el contenido de niobio es al menos 0.02 y/o máximo 0.08%, preferiblemente al menos 0.03 y/o máximo 0.06 y/o

• el contenido de manganeso es al menos 0.2 y/o máximo 0.4%.

25 Preferiblemente el contenido de carbono del acero de acuerdo con la invención tiene un contenido de carbono de máximo 0.003%. Más preferiblemente el sustrato del acero es un acero libre de intersticiales.

30 No se espera que ocurran los problemas de la forma de la banda con un acero IF después del procedimiento de recocido de recuperación. Se afecta el plano de la banda por tensiones internas que a su vez se originan de una microestructura no homogénea debido a la variación de la temperatura de recocido. La variación de propiedades mecánicas es lenta para un grado de Nb-IF. Con una variación en la temperatura de recocido el cambio en las propiedades mecánicas es relativamente pequeño (por ejemplo 35 MPa para un cambio en temperatura de 50°C) mientras para el acero LC se espera una diferencia de aproximadamente 70MPa para Rp y Rm, para un acero bajo en C recocido de recuperación. De manera que los aceros LC son más críticos para producir que los grados IF.

35 Sin embargo, si la forma de la banda o textura superficial (por ejemplo aspereza) requerirá algunas correcciones menores o si se suministra el producto en una condición que se elimina el límite de elasticidad, entonces la invención también se realiza en un proceso en el que el sustrato recubierto y recocido es laminado de temple o sometido a nivelación de tensión en la que la reducción del sustrato está entre 0.5 y reducción de laminación de temple de 3% o la reducción equivalente en nivelación de tensión. Los aceros libres de intersticiales no envejecen como un resultado de la ausencia de intersticiales libres, y por lo tanto la única razón para laminar en temple aceros libres de intersticiales será para la corrección de la forma o textura superficial. El laminado de temple también puede ser realizado después de que el sustrato fue recubierto con un recubrimiento orgánico termoestable, o un recubrimiento polimérico de multicapa termoplástico. No se consideran un sustrato reducido individual laminado de temple un sustrato DR.

45 La invención será explicada ahora por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Tabla 1: Composición de acero en 1/1000 % en peso

	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Nb</b>	<b>N</b>	<b>Al<sub>sol</sub></b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Si</b>	<b>Ti</b>
LC	32	180	tr	3.7	52	6	14	3	tr
Nb40	3	350	43	2.5	60	5	4	32	tr
Ti108	12	210	tr	3.0	53	6	6	12	108
Nb-LC	58	400	14	4.0	63	6	7	34	tr
ULC	2	270	tr	3.0	12	9	9	60	tr
tr=traza, únicamente impureza									

50

Tabla 2: Propiedades mecánicas antes y después del recocido de recuperación

	TS FH (MPa)	A-FH (%)	TS RA (MPa)	A-RA (%)
LC	780	2.0	670	4.5
Nb40	834	1.5	688	4.5
Ti108	730	1.0	700	4.0
Nb-LC	870	0.5	830	3.0
ULC	400	2.0	350	4.0

5 En un tiempo de recocido seleccionado, la ventana de recocido de recuperación está entre la temperatura de inicio de recristalización y la temperatura a partir de la cual el material es considerado que se comporta como dureza completa. La temperatura a partir de la cual el acero es considerado que se comporta como un material dureza completa es estimada para estar en 200°C debajo de la temperatura de inicio de recristalización. Se determinó la temperatura de inicio de recristalización para Nb40 para ser 710°C desde un análisis de la microestructura y las propiedades mecánicas en las que especímenes FH se trataron a diferentes temperaturas por 60 s. Por lo tanto se estima el rango de recocido de recuperación para el grado Nb40 para estar entre 710°C y 510°C. En principio, se puede usar cada temperatura encima de 510°C para obtener un acero Nb40 recocido de recuperación. Sin embargo, la temperatura mínima para obtener la capa de aleación de hierro-estaño deseada es al menos 513°C. Para mantener los tiempos de recocido bajos, es preferible hacer el recocido a una temperatura de al menos 550°C. También se realizaron experimentos a la temperatura permitida más alta de 625°C por 4 s. De acuerdo con la fórmula anterior estas condiciones corresponden a un recocido a 576°C por 60s en una línea de recocido continua estándar.

15 Los parámetros de recocido usados fueron: Rata de calentamiento para  $T_a$ : 300C°/s,  $T_a$  entre 550 y 625°C,  $t_a$  entre 4 y 60 s, rata de enfriamiento después de recocido 100°C/s (Tabla 3).

20 Tabla 3: Rp, Rm y A% de valores de muestras Nb40 (FH y 100% de Rex son valores de referencia (Referencia)).

	Rp (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	$T_a$ (°C)	$t_a$ (s)	
FH	815	834	1.5	--	--	Referencia
RA-4s	612	688	4.5	620	4	Inventiva
RA-10s	640	708	4.7	629	10	Inventiva
RA-60s	649	715	4.7	600	60	Inventiva
RA-26s	572	647	4.4	622	26	Inventiva
100% Rex	216	377	20	720	36	Referencia

25 El grado Nb40 es un grado IF. Por lo tanto no se espera que ocurran los problemas de la forma de la banda después del procedimiento de recocido de recuperación.

Reivindicaciones

1. Un proceso para producir un sustrato de acero recubierto recocido de recuperación para aplicaciones de empaquetado, que comprende los pasos de:
- 5
- proporcionar una plancha de acero o banda adecuada para producir una banda laminada en caliente baja en carbono, ultra baja en carbono o ultra baja en carbono para producir acero de empaquetado mediante laminado en caliente a una temperatura de acabado superior o igual al punto de transformación  $A_{r3}$ ;
- 10
- laminar en frío la banda de acero resultante para producir un sustrato de acero reducido individual;
  - electrodepositar una capa de estaño en uno o ambos lados del sustrato de acero reducido individual para producir un sustrato de acero recubierto de estaño, en el que el peso del recubrimiento de la capa o capas de estaño en uno o ambos lados del sustrato es como máximo  $1000 \text{ mg/m}^2$ ;
- 15
- calentar el sustrato de acero recubierto de estaño a una tasa de calentamiento que excede  $300^\circ\text{C/s}$  seguido por recocido del sustrato de acero recubierto de estaño a una temperatura  $T_a$  de entre  $513^\circ\text{C}$  y  $645^\circ\text{C}$  por un tiempo de recocido  $t_a$ :
- 20
- para convertir una capa de estaño en una capa de aleación hierro-estaño que contiene al menos 90, preferiblemente al menos 95, porcentaje en peso (% en peso) de FeSn (50 % atómico de hierro y 50 % atómico de estaño), y
  - para obtener simultáneamente una microestructura recubierta y en la que no toma lugar recristalización de sustrato reducido individual (es decir recocido de recuperación);
- 25
- enfriar rápidamente el sustrato recocido a una tasa de enfriamiento de al menos  $100^\circ\text{C/s}$ ;
  - en el que el acero comprende (en % en peso):
- 30
- un contenido de carbono de 0.05% o menos;
  - un contenido de nitrógeno de 0.004% o menos;
- 35
- un contenido de manganeso entre 0.05 a 0.5%;
  - un contenido de fósforo de 0.02% o menos;
- 40
- un contenido de silicio de 0.02% o menos;
  - un contenido de azufre de 0.03% o menos;
  - un contenido de aluminio de 0.1% o menos;
- 45
- opcionalmente uno o más de
  - un contenido de niobio entre 0.001% y 0.1%;
  - un contenido de titanio entre 0.001% y 0.15%;
  - un contenido de vanadio entre 0.001% y 0.2%;
- 50
- un contenido de zirconio en 0.001% y 0.1%;
  - un contenido de boro entre 5 y 50 ppm;
  - el restante que es hierro e impurezas inevitables.
- 55
2. Procedimiento para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado de acuerdo con la reivindicación 1 en el que  $t_a$  es máximo 4 s.
3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en el que se realiza el recocido es en una atmósfera de gas reducida, tal como HNX, mientras se mantiene el sustrato recubierto en una atmósfera de gas reducida o inerte antes del enfriamiento que usa medio de enfriamiento no oxidante o ligeramente oxidante, de manera que se obtiene un óxido superficial robusto, estable.
- 60
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que se logra el enfriamiento rápido por medio del temple con agua, en el que el agua usada para temple tiene una temperatura entre temperatura ambiente y  $80^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre temperatura ambiente y  $60^\circ\text{C}$ , y en el que procedimiento de temple es diseñado de tal manera para crear y mantener una tasa de enfriamiento homogénea sobre el ancho de la banda.
- 65

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el procedimiento de recocido comprende:
- 5 • uso de una unidad de calentamiento inductiva para generar la rata de calentamiento que excede 300°C/s, en un hidrógeno que contiene atmósfera tal como HNX, y/o
- seguido por un remojo en calor que es mantenido a la temperatura de recocido para homogenizar la distribución de temperatura a través del ancho de la banda, y/o
- 10 • en el que se realiza preferiblemente el enfriamiento en una atmósfera de gas de reducción tal como una atmósfera HNX, y/o
- se realiza preferiblemente el enfriamiento por medio de temple de agua, mediante el uso de boquillas de atomización (sumergidas), en las que el agua usada para temple tiene un contenido de oxígeno disuelto mínimo y/o tiene una temperatura entre temperatura ambiente y 60°C, mientras mantiene el sustrato con las capas de aleación de hierro-estaño blindadas del oxígeno manteniendo una atmósfera de gas inerte o reducida, tal como gas HNX, antes del temple.
- 15
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el peso del recubrimiento de una capa o capas de estaño en uno o ambos lados del sustrato es al menos 100 y/o máximo 600 mg/m<sup>2</sup> de la superficie del sustrato.
- 20
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que
- 25 • el contenido de carbono es como máximo 0.02%, preferiblemente máximo 0,003%, y/o
- el contenido de niobio es al menos 0.02 y/o máximo 0.08%, preferiblemente al menos 0.03 y/o máximo 0.06 y/o
- 30 • el contenido de manganeso es al menos 0.2 y/o máximo 0.4%.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el sustrato recubierto es proporcionado adicionalmente con un recubrimiento orgánico, que consiste en ya sea un recubrimiento polimérico de capa individual o múltiple termoplástico o termoestable (es decir lacquer), preferiblemente en el que el recubrimiento polimérico termoplástico es un sistema de recubrimiento polimérico que comprende una o más capas que comprenden el uso de resinas termoplásticas tal 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 funcionalizados; y/o copolímeros del mismo; y o mezclas del mismo.
- 35
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el sustrato recubierto es laminado de temple.
- 40
10. Producto de acero de empaquetado que comprende un sustrato recocido de recuperación de acero bajo en carbono, ultra bajo en carbono o ultra bajo en carbono proporcionado en uno o ambos lados con una aleación de hierro-estaño que contiene al menos 90, preferiblemente al menos 95, % en peso (% en peso) de FeSn (SO % atómico de hierro y 50 % atómico de estaño) producido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el que el sustrato de acero comprende (en % en peso):
- 45
- 50 - 0.05% o menos C,
- 0.004% o menos N,
- 55 - 0.05% to 0.5% Mn,
- 0.02% o menos P,
- 0.02% o menos Si,
- 60 - 0.03% o menos S,
- 0.1% o menos Al,
- 65 - opcionalmente uno o más de 0.001% a 0.1% de Nb, 0.001% a 0.15% de Ti, 0.001% a 0.2% de V, 0.001% a 0.1% de Zr, 5 a 50 ppm de B,

- el restante que es hierro e impurezas inevitables.

11. Producto de acero de empaquetado de acuerdo con la reivindicación 10 en el que:

- 5
- el contenido de carbono es como máximo 0.02%, preferiblemente máximo 0.003%, y/o
  - el contenido de niobio es al menos 0.02 y/o máximo 0.08%, preferiblemente al menos 0.03 y/o máximo 0.06 y/o
  - el contenido de manganeso es al menos 0.2 y/o máximo 0.4%.
- 10

12. Producto de acero de empaquetado de acuerdo con la reivindicación 10 o 11 en el que el sustrato recubierto es proporcionada adicionalmente con un recubrimiento orgánico, que consiste en ya sea un recubrimiento polimérico de capa individual o múltiple termoplástico o termoestable (es decir lacquer), preferiblemente en el que el recubrimiento polimérico termoplástico es un sistema de recubrimiento polimérico que comprende una o más capas que comprenden el uso de resinas termoplásticas tal 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 funcionalizados; y/o copolímeros del mismo; y o mezclas del mismo.

15

20