(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 647 929**

(51) Int. Cl.:

C21D 1/26	(2006.01)
C23C 2/28	(2006.01)
C21D 9/46	(2006.01)
C21D 8/02	(2006.01)
C21D 9/52	(2006.01)
C21D 9/60	(2006.01)
C21D 1/42	(2006.01)
C21D 1/74	(2006.01)
C22C 38/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2013** **PCT/EP2013/071399**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2014** **WO14127858**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2013** **E 13776799 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 2959025**

(54) Título: **Procedimiento para fabricar una chapa de acero resistente a la corrosión**

(30) Prioridad:

25.02.2013 DE 102013101847

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.12.2017

(73) Titular/es:

THYSSENKRUPP RASSELSTEIN GMBH (100.0%)
Koblenzer Strasse 141
56626 Andernach, DE

(72) Inventor/es:

OBERHOFFER, HELMUT;
SZESNI, ANIKA;
KÖHL, MANUEL;
NOUSKALIS, DIMITRIOS y
SAUER, REINER

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 647 929 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

Procedimiento para fabricar una chapa de acero resistente a la corrosión

La invención se refiere a un procedimiento para fabricar una chapa de acero resistente a la corrosión a partir de un acero no aleado o poco aleado y laminado en frío con un contenido de carbono de menos del 0,1 % para el uso como acero para envases.

Por el documento CH 469 810 se conoce un producto de acero de pared fina en forma de chapa o de banda y un procedimiento para su producción, que puede usarse para la producción de hojalata con mayor resistencia. El producto de acero está producido a partir de un acero con un contenido de carbono del 0,03 % en peso - 0,25 % en peso y presenta un contenido de manganeso del 0,2 % en peso - 0,6 % en peso así como un contenido de silicio de menos del 0,011 % en peso. El producto de acero destaca por una microestructura que consta al menos parcialmente de martensita y ferrita y presenta resistencias a la tracción de al menos 6328 kg/cm^2 y un alargamiento de rotura de al menos el 1,5 %. Para conformar estas propiedades, el producto de acero se calienta primero en un horno a una temperatura por encima del punto A_1 y a continuación se enfría bruscamente en un baño de agua. El estañado de este producto de acero se realiza entonces de manera conocida tras el calentamiento y el enfriamiento brusco de la banda de acero en un recorrido de estañado electrolítico.

Cada vez más, en las propiedades de materiales metálicos para fabricar envases se exigen mayores requisitos, especialmente en cuanto a su conformabilidad y su solidez así como su resistencia a la corrosión. En efecto, se conocen por la construcción automovilística denominados aceros de doble fase, que presentan una estructura polifásica que consta fundamentalmente de martensita y ferrita o bainita, y que disponen, por una parte, de una alta resistencia a la tracción y, por otra parte. de un alto alargamiento de rotura. Por ejemplo, por el documento WO 2009/021898 A1 se conoce un acero de doble fase con un límite elástico de al menos 580 MPa y un alargamiento de rotura A_{80} de al menos el 10 %. A causa de la combinación de las propiedades de materiales de tales aceros de doble fase con una alta resistencia y una buena deformabilidad, estos aceros de doble fase son apropiados especialmente para la producción de componentes moldeados de manera compleja y altamente resistentes como, por ejemplo, los que se necesitan en el ámbito de la construcción de carrocerías para automóviles.

La aleación de los aceros de doble fase conocidos se compone, por regla general, de un porcentaje de martensita del 20 % al 70 % y un posible porcentaje de austenita retenida así como ferrita y/o bainita. La buena conformabilidad de los aceros de doble fase se garantiza por una fase de ferrita relativamente blanda y la alta resistencia se genera por las fases sólidas de martensita y bainita integradas en una matriz de ferrita. En el caso de aceros de doble fase, las propiedades deseadas en cuanto a la conformabilidad y la resistencia pueden controlarse en numerosos ámbitos por la composición de aleación. Así, por ejemplo, por la adición de silicio puede aumentarse la resistencia por curado de la ferrita o de la bainita. Por la adición de manganeso, puede influirse positivamente la formación de martensita y puede evitarse la formación de perlita. También la adición de aluminio, titanio y boro puede aumentar la resistencia. La adición de aluminio se aprovecha además para desoxidar y ligar, dado el caso, nitrógeno contenido en el acero. Para conformar la estructura de aleación polifásica, los aceros de doble fase se someten a un tratamiento térmico de recristalización (o de austenización), en el que la banda de acero se calienta y a continuación se refrigera a tales temperaturas que la estructura de aleación polifásica deseada se ajusta a una conformación estructural fundamentalmente ferrítica-martensítica. Habitualmente, por razones económicas, a las bandas de acero laminadas en frío se les realiza un recocido de recristalización en el horno de recocido en un procedimiento de recocido por paso continuo, ajustándose los parámetros del horno de recocido como, por ejemplo, velocidad de paso continuo, temperatura de recocido y velocidad de refrigeración, correspondientemente a la estructura requerida y a las propiedades de material deseadas.

Por el documento DE 10 2006 054 300 A1 se conoce un acero de doble fase de mayor resistencia así como un procedimiento para su producción, sometiéndose, en el proceso de producción, una banda de acero laminada en frío o en caliente a un recocido de paso continuo de recristalización en un horno de recocido de paso continuo en un intervalo de temperatura de 820 °C a 1000 °C y refrigerándose a continuación la banda de acero recocida de esta temperatura de recocido a una velocidad de refrigeración entre 15 y 30 °C por segundo.

Para el uso como acero para envases no son apropiados, por regla general, los aceros de doble fase conocidos por la construcción automovilística, porque estos, especialmente debido a los altos porcentajes de elementos de aleación como manganeso, silicio, cromo y aluminio, son muy caros, y porque para el uso de acero para envases en la industria alimentaria, por ejemplo, no pueden usarse algunos de los elementos de aleación conocidos, porque hay que descartar una contaminación del alimento por difusión de los componentes de aleación en el material de relleno. Además, muchos de los aceros de doble fase conocidos tienen una resistencia tan alta que no pueden laminarse en frío con las instalaciones usadas para la producción de acero para envases.

Aparte de eso, el acero para envases tiene que presentar una alta resistencia a la corrosión así como una buena resistencia frente a ácidos, puesto que los ingredientes de los envases de acero para envases como, por ejemplo, latas de bebidas y de alimentos, son frecuentemente ácidos. Por eso, el acero para envases presenta un recubrimiento metálico como capa protectora contra la corrosión, por ejemplo, de estaño. La calidad de esta capa

protectora contra la corrosión depende muy fundamentalmente de su capacidad adhesiva a la superficie de chapa de acero. Para mejorar la resistencia a la corrosión del recubrimiento y la adhesión de la capa protectora contra la corrosión a la superficie de chapa de acero, por ejemplo, en la producción de hojalata (chapa de acero estañada), el recubrimiento de estaño aplicado galvánicamente sobre la chapa de acero se funde tras el proceso de recubrimiento. Para esto, el recubrimiento depositado galvánicamente sobre la banda de acero se calienta a una temperatura que se encuentra solo un poco por encima del punto de fusión del material de recubrimiento (en el caso de un recubrimiento de estaño, por ejemplo, a 240 °C) y a continuación se enfría bruscamente en un baño de agua. Por la fusión del recubrimiento de estaño, la superficie del recubrimiento obtiene un aspecto brillante y se reduce la porosidad de la capa de aleación de hierro y estaño entre el recubrimiento y la chapa de acero, mediante lo cual se aumenta su resistencia a la corrosión y se reduce su permeabilidad a sustancias agresivas, por ejemplo, ácidos orgánicos.

La fusión del recubrimiento puede realizarse, por ejemplo, por calentamiento inductivo de la banda de acero recubierta o por calentamiento eléctrico por resistencia. Por el documento DE 1 186 158-A se conoce, por ejemplo, una disposición para el calentamiento inductivo de bandas metálicas para la fusión de recubrimientos aplicados especialmente de manera electrolítica sobre bandas de acero. Por el documento DE 1 177 896 se conoce un procedimiento para aumentar la protección contra la corrosión de bandas o chapas de hierro metalizadas, en el que el recubrimiento metálico, que consta especialmente de estaño, se funde por el aumento a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del material de recubrimiento y, durante el proceso de cristalización en el material de recubrimiento, en el intervalo entre la temperatura de fusión y la temperatura de recristalización del material de recubrimiento, se expone a oscilaciones de mayor frecuencia. Con ello, se evita una cristalización identificada como desventajosa del recubrimiento. Por el documento DE 196 46 362 A1 se conoce un procedimiento para mejorar la conformación superficial de una chapa fina recubierta por inmersión en baño fundido de ZnAl, sometiéndose la chapa recubierta en el paso continuo a un breve calentamiento a temperaturas en el intervalo de 20 °C-100 °C por encima de la temperatura del líquido del material de recubrimiento.

Finalmente, el documento BE 1008976 A6 enseña que la resistencia y deformabilidad de la chapa fina para envases puede mejorarse por velocidades muy altas de calentamiento y de refrigeración durante el recocido. En el caso de los procedimientos conocidos para fundir recubrimientos metálicos sobre bandas o chapas de acero, por regla general, toda la banda o chapa de acero, incluyendo el recubrimiento aplicado, se calienta a temperaturas por encima de la temperatura de fusión del material de recubrimiento y, a continuación, se vuelve a refrigerar a temperatura normal, por ejemplo, en un baño de agua. Para ello, es necesaria una considerable necesidad energética. Puesto que la banda o chapa de acero laminada en frío tiene que someterse a un recocido de recristalización para recuperar su estado estructural original y para mejorar su conformabilidad antes del recubrimiento, en los procedimientos conocidos para la producción de chapas de acero recubiertas de metal se realiza un doble calentamiento de toda la chapa de acero, a saber, primero durante el recocido de recristalización de la chapa de acero laminada en frío y aún no recubierta y después tras su recubrimiento con una capa metálica protectora contra la corrosión para fundir el recubrimiento aplicado. A este respecto, el doble calentamiento de la chapa de acero necesita mucha energía y encarece considerablemente el procedimiento de producción.

A partir de esto, la invención se basa en el objetivo de mostrar un procedimiento lo más energéticamente eficiente posible para fabricar un acero para envases de mayor resistencia con buena conformabilidad y alta resistencia a la corrosión.

Este objetivo se consigue con un procedimiento con las características de la reivindicación 1. Ejemplos de realización preferentes del procedimiento están señalados en las reivindicaciones dependientes.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, en una primera etapa se aplica un recubrimiento metálico sobre una chapa de acero y la chapa de acero recubierta se somete después (y preferentemente sin otras etapas intermedias) a un recocido de recristalización en una segunda etapa, calentándose la chapa de acero en una atmósfera de gas inerte mediante inducción electromagnética a temperaturas en el intervalo de recristalización, mediante lo cual se funde el recubrimiento metálico. En una tercera etapa, que convenientemente sigue inmediatamente y sin otras etapas intermedias a la segunda etapa, la chapa de acero recubierta y recocida se enfría bruscamente.

La chapa de acero de acuerdo con la invención se produce a partir de un acero no aleado o poco aleado y laminado en frío con un contenido de carbono de menos del 0,1 %. Cuando en lo sucesivo se hable de chapa de acero, también se entiende con ello una banda de acero. Convenientemente, en el caso de la chapa de acero se trata de chapa fina o chapa muy fina que se ha laminado hasta su grosor final en el procedimiento de laminado en frío. A este respecto, por chapa fina se entiende una chapa con un grosor de menos de 3 mm y una chapa muy fina presenta un grosor de menos de 0,5 mm. La chapa de acero de acuerdo con la invención también destaca, además de por el contenido de carbono convenientemente bajo, por bajas concentraciones de otros componentes de aleación. El acero usado para la producción de la chapa de acero de acuerdo con la invención presenta especialmente menos del 0,5 % en peso y preferentemente menos del 0,4 % en peso de manganeso, menos del 0,04 % en peso de silicio, menos del 0,1 % en peso de aluminio y menos del 0,1 % en peso de cromo. El acero puede contener adiciones de aleación de boro y/o niobio y/o titanio para incrementar la resistencia, encontrándose la

adición de boro convenientemente en el intervalo del 0,001-0,005 % en peso y la adición de niobio o titanio en el intervalo del 0,005-0,05 % en peso. No obstante, a este respecto, se prefieren porcentajes en peso para Nb < 0,03 %.

La chapa de acero laminada en frío se recubre (aún antes del recocido de cristalización) con una capa metálica protectora contra la corrosión, que consta preferentemente de un metal con una temperatura de fusión por debajo de 700 °C. Por eso, como materiales de recubrimiento se consideran especialmente estaño (con una temperatura de fusión de aproximadamente 232 °C), zinc (con una temperatura de fusión de aproximadamente 419 °C) y aluminio (con una temperatura de fusión de aproximadamente 660 °C). Convenientemente, el recubrimiento metálico se aplica de manera electrolítica sobre una o las dos superficies principales de la chapa de acero.

Para conformar una estructura de aleación polifásica y para fundir el recubrimiento aplicado, la chapa de acero recubierta se somete entonces primero a un recocido de recristalización y después del recocido de recristalización se enfría bruscamente. Para garantizar tanto el recocido de recristalización del acero como la fusión del recubrimiento metálico en una única etapa de calentamiento, la chapa de acero recubierta se calienta, a este respecto, a temperaturas que se encuentran por encima de la temperatura de fusión del recubrimiento metálico y dentro del intervalo de recristalización del acero usado. Puesto que las temperaturas de recristalización (inferiores) del acero se encuentran, por regla general, entre 550 °C y 750 °C y, con ello, por encima de la temperatura de fusión del recubrimiento metálico (en el caso del estaño, por ejemplo, aproximadamente 232 °C), el recubrimiento se funde automáticamente durante el recocido de recristalización. Por la fusión del recubrimiento, se mejora la resistencia a la corrosión de la chapa de acero recubierta y la adhesión del recubrimiento a la superficie de la chapa de acero. Durante el recocido de recristalización, la banda de acero se calienta mediante inducción electromagnética a una alta velocidad de calentamiento de más de 75 K/s y preferentemente de más de 100 K/s a temperaturas de preferentemente más de 700 °C. De manera sorprendente, se ha demostrado que con ello puede generarse una estructura polifásica ventajosa para la generación de una alta resistencia en el acero usado de la chapa de acero laminada en frío. Convenientemente, el recocido de recristalización se realiza a temperaturas por encima del punto de transformación A1. Por un tratamiento térmico de recristalización con una temperatura máxima de $T_{máx}$ > Ac1, se realiza una austenización del acero y la posterior refrigeración rápida conforma una estructura polifásica en el acero, que comprende ferrita y al menos uno de los componentes estructurales martensita, bainita y/o austenita retenida. El enfriamiento brusco se realiza asimismo a una alta velocidad de refrigeración para generar un aumento del curado en el acero. Tras el recocido de recristalización, la chapa de acero se refrigera a una velocidad de refrigeración de al menos 100 K/s y más preferentemente de más de 500 K/s. La chapa de acero así tratada presenta una resistencia a la tracción de al menos 500 MPa y un alargamiento de rotura de más del 6 %.

El recocido de recristalización (o de austenización) de la chapa de acero recubierta mediante inducción electromagnética ha demostrado ser especialmente adecuado para la producción del acero para envases de acuerdo con la invención. Sorprendentemente, se comprobó que puede prescindirse de la adición de componentes de aleación que están contenidos normalmente en aceros de doble fase como, por ejemplo, la adición de manganeso (que en los aceros de doble fase conocidos tiene normalmente un porcentaje en peso del 0,8-2,0 %), de silicio (que en los aceros de doble fase conocidos tiene normalmente un porcentaje en peso del 0,1-0,5 %) y de aluminio (que en los aceros de doble fase conocidos se adiciona con un porcentaje en peso de hasta el 0,2 %) cuando una chapa de acero laminada en frío con un contenido de carbono de menos del 0,1 % en peso se somete primero a un recocido de recristalización (o de austenización) a una velocidad de calentamiento de más de 75 K/s mediante inducción electromagnética y a continuación se enfría bruscamente a una velocidad de refrigeración de menos de 100 K/s.

La influencia sorprendentemente observada del calentamiento inductivo sobre la conformación y la disposición de la fase martensítica en la chapa de acero recocida por inducción podría explicarse como sigue: las sustancias ferromagnéticas no están magnetizadas en ausencia de un campo magnético exterior. Sin embargo, en el interior de estas sustancias hay áreas (áreas blancas) que también están magnetizadas hasta la saturación en ausencia de campos magnéticos exteriores. Las áreas blancas se separan por paredes de Bloch. Por la aplicación de un campo magnético exterior, las áreas blancas favorablemente orientadas, así, energéticamente preferentes, crecen primero a expensas de las regiones adyacentes. A este respecto, se desplazan las paredes de Bloch. A este respecto, el plegado del espín de electrón no se realiza simultáneamente, sino que los espines cambian su dirección primero en los límites de las áreas blancas. En el caso de otro aumento del campo, la dirección de la magnetización gira en la del campo hasta que coincide en todas las áreas con la del campo magnético exterior y se alcanza la saturación. Además, se conoce que un campo magnético puede influir en el movimiento de dislocaciones sin tensiones mecánicas adyacentes exteriores. Ahora, parece ser plausible que las paredes de Bloch lleven consigo átomos de carbono y/o dislocaciones durante su desplazamiento. Con ello, se acumulan carbono y/o dislocaciones en determinadas áreas en las que se forma a continuación martensita tras el recocido y el enfriamiento brusco.

Para evitar decoloraciones oscuras sobre la superficie del recubrimiento, que pueden producirse por oxidación, el recocido de recristalización y la fusión del recubrimiento metálico se llevan a cabo, de acuerdo con la invención, en un atmósfera de gas inerte. Para ello, durante el recocido de recristalización, la chapa de acero recubierta se conduce convenientemente por un canal de gas inerte cargado con un gas inerte.

A continuación, se explica con más detalle la invención mediante un ejemplo de realización con referencia a los dibujos adjuntos. Los dibujos muestran:

Figura 1: curva de recocido para el recocido de recristalización de la chapa de acero recubierta en el procedimiento de acuerdo con la invención;
Figura 2: representación esquemática de un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

Para la producción de acuerdo con la invención de chapas de acero para usar como acero para envases, se usaron bandas de acero preparadas en colada continua y laminadas en caliente así como enrolladas sobre bobinas de aceros con la siguiente composición:

- C: máx. 0,1 %;
- N: máx. 0,02 %;
- Mn: máx. 0,5 %, preferentemente menos del 0,4 %;
- Si: máx. 0,04 %, preferentemente menos del 0,02 %;
- Al: máx. 0,1 %, preferentemente menos del 0,05 %;
- Cr: máx. 0,1 %, preferentemente menos del 0,05 %;
- P: máx. 0,03 %;
- Cu: máx. 0,1 %;
- Ni: máx. 0,1 %;
- Sn: máx. 0,04 %;
- Mo: máx. 0,04 %;
- V: máx. 0,04 %;
- Ti: máx. 0,05 %, preferentemente menos del 0,02 %;
- Nb: máx. 0,05 %, preferentemente menos del 0,02 %;
- B: máx. 0,005 %,
- y otros componentes de aleación así como impurezas: máx. 0,05 %,
- el resto hierro.

Esta chapa de acero se laminó en frío primero con una reducción del grosor del 50 % al 96 % hasta un grosor final en el intervalo de aproximadamente 0,5 mm y a continuación se proveyó electrolíticamente de un recubrimiento de estaño en una instalación de estañado de flejes. Tras el proceso de recubrimiento, la chapa de acero recubierta se sometió a un recocido de recristalización por calentamiento de inducción en un horno de inducción. En este caso, por ejemplo, para un tamaño de muestra de 20x30, se usó una bobina de inducción con una potencia de 50 kW a una frecuencia de f = 200 kHz. La curva de recocido está mostrada en la Figura 1. Como puede reconocerse por la curva de recocido de la **Figura 1**, la banda de acero se calienta en el plazo de un tiempo de calentamiento t_A muy breve, que se encuentra normalmente de manera aproximada entre 0,5 s y 10 s, a una temperatura máxima $T_{máx}$ por encima de la temperatura A_1 (T (A_1) ≈ 725 °C). Convenientemente, la temperatura máxima $T_{máx}$ se encuentra por debajo de la temperatura de transición de fases T_f de la transición de fases ferromagnética (T_f ≈ 770 °C). La temperatura de la banda de acero se conservó entonces durante un período de tiempo de recocido t_G de aproximadamente 1 segundo a un valor de temperatura por encima de la temperatura A_1. Durante este período de tiempo de recocido t_G, la banda de acero se ha refrigerado ligeramente desde su temperatura máxima $T_{máx}$ de, por ejemplo, 750 °C a la temperatura A_1 (aproximadamente 725 °C). Durante el período de tiempo de recocido, el recubrimiento de estaño de la chapa de acero se ha fundido.

Después, la banda de estaño se enfrió bruscamente por la introducción rápida en un baño de enfriamiento. La refrigeración de la banda de acero también puede realizarse por pulverización de chorros de agua o mediante una refrigeración gaseosa, que puede generarse, por ejemplo, por una refrigeración por aire o por una refrigeración de chorro con gas inerte. Para conformar la estructura polifásica en el acero de la chapa de acero, resulta conveniente posibilitar una refrigeración rápida a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) en el plazo de un intervalo de refrigeración de aproximadamente 0,25 a 1,0 segundos. Tras la refrigeración, puede realizarse en caso necesario aún una laminación de acabado de la chapa de acero recubierta.

Por ensayos comparativos, se comprobó que con esta conducción del procedimiento se conforman decoloraciones oscuras sobre la superficie de la chapa de acero recubierta que son indeseables para el uso previsto como acero para envases. Se ha demostrado que las decoloraciones oscuras se provocan por formación de óxido de hierro y óxido de estaño sobre la superficie de la chapa de acero recubierta. A este respecto, el óxido de hierro se produce por una difusión de los iones de hierro de la chapa de acero a través del recubrimiento de estaño y la reacción de los iones de hierro difundidos con aire sobre la superficie del recubrimiento de estaño. Para evitar esta formación de óxido sobre la superficie del recubrimiento, el recocido de recristalización de la chapa de acero y la fusión del recubrimiento se realiza, de acuerdo con la invención, en una atmósfera de gas inerte. Para ello, durante el recocido de recristalización, la chapa de acero recubierta se conduce convenientemente por un canal de gas inerte cargado con un gas inerte.

En la **Figura 2** está representado esquemáticamente un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo

con la invención. La chapa de acero 1 en forma de banda se mueve por un equipo de accionamiento no representado aquí a una velocidad de banda de al menos 200 m/min y preferentemente de más de 600 m/min por una instalación de estañado de flejes 2, en la que la chapa de acero 1 se recubre electrolíticamente por uno o los dos lados con un recubrimiento de estaño. A la instalación de estañado de flejes 2 le sigue un equipo de recocido inductivo con al menos una bobina de inducción 3, en la que se realiza el recocido de recristalización de la banda de acero recubierta 1. Para conformar una atmósfera de gas inerte durante el recocido de recristalización, la banda de acero 1 se guía por un canal de gas inerte 4 a la velocidad de banda. El canal de gas inerte 4 presenta una pared de canal resistente a la temperatura 5, que está elaborada preferentemente de un material cerámico y que presenta aberturas 4a, 4b en el lado frontal para insertar o hacer salir la chapa de acero 1 así como al menos una abertura de suministro 4c para introducir un gas inerte. En el caso del gas inerte, puede tratarse, por ejemplo, de gas de argón o de nitrógeno. Se ha demostrado que, durante el recocido de recristalización, el contenido de oxígeno residual en el canal de gas inerte 4 debería encontrarse como máximo a 20 ppm y preferentemente por debajo de 15 ppm para evitar las decoloraciones sobre la superficie del recubrimiento. Alrededor del canal de gas inerte 4 está dispuesta la bobina de inducción 3 con la que la chapa de acero recubierta puede calentarse inductivamente para el recocido de recristalización y la fusión del recubrimiento. También pueden estar dispuestas varias bobinas de inducción dispuestas en serie en la dirección de paso de banda alrededor del canal de gas inerte 4. Al canal de gas inerte 4 le sigue un baño de enfriamiento 6, que está lleno de un líquido de refrigeración 7, por ejemplo, agua. La chapa de acero 1 que sale del canal de gas inerte 4 se conduce al baño de enfriamiento 6 para la refrigeración rápida. Para evitar la penetración de aire por la abertura 4b del lado frontal inferior del canal de gas inerte 4, el extremo inferior del canal de gas inerte 4 sobresale con la abertura inferior 4b en el líquido de refrigeración 7. Una penetración de aire en la abertura 4a del lado frontal superior del canal de gas inerte 4 se evita por la sobrepresión del gas inerte, que se introduce por la abertura de suministro 4c en el canal de gas inerte 4 y puede salir desde allí de la abertura superior 4a.

Se comprobó que, por la atmósfera de gas inerte, se evita una difusión de hierro a través del recubrimiento (de estaño) durante el recocido de recristalización. Con ello no puede formarse ningún óxido de hierro (Fe_2O_3) u óxido de hierro/estaño (FeO_xSn) oscuro sobre la superficie de estaño. Más bien, por la fusión del recubrimiento de estaño entre la superficie de chapa de acero y el recubrimiento de estaño fundido, se conforma una capa de aleación de Fe-Sn fina y densa (en comparación con el grosor del recubrimiento de estaño), que consta de átomos de hierro y de estaño. Según los parámetros de procedimiento, pueden obtenerse grosores de la capa de aleación que corresponden a una aplicación de capa de aleación de menos de 0,5 g/m^2 o incluso de menos de 0,3 g/m^2. Tras el enfriamiento brusco en el baño de enfriamiento 6, la capa de aleación forma una buena barrera frente a la difusión de aire y líquidos ácidos y, por eso, aumenta la resistencia a la corrosión y a los ácidos de la hojalata generada de acuerdo con la invención. Además, la capa de aleación de Fe-Sn aumenta la adhesión del recubrimiento sobre la superficie de la chapa de acero. Aparte de eso, por la fusión del recubrimiento durante el recocido de recristalización, se disminuye la porosidad de la capa de aleación y, con ello, se aumenta su resistencia a la corrosión y a los ácidos. Simultáneamente, la fusión del recubrimiento da como resultado una mejora de la brillantez superficial del recubrimiento, puesto que la superficie originalmente mate del recubrimiento se vuelve brillante por la fusión y la refrigeración rápida.

La hojalata así producida se investigó en cuanto a su resistencia y su alargamiento de rotura. Por ensayos comparativos, pudo demostrarse que, en todos los casos, el alargamiento de rotura fue mayor del 6 % y, por regla general, mayor del 10 %, y que la resistencia a la tracción había presentado al menos 500 MPa y, en numerosos casos, incluso en el intervalo de 600 a 800 MPa.

Por un grabado al aguafuerte por precipitado de color según Klemm, pudo detectarse que las chapas de acero producidas de acuerdo con la invención, tras el recocido de recristalización, presentan una estructura de aleación que presenta ferrita como fase blanda y martensita así como, dado el caso, bainita y/o austenita retenida como fase dura.

Aparte de eso, por ensayos comparativos pudo determinarse que los mejores resultados en cuanto a la resistencia y la conformabilidad se generan cuando la velocidad de calentamiento durante el recocido de recristalización se encuentra entre 200 K/s y 1200 K/s y cuando la banda de acero recocida por recristalización se refrigera a continuación con una velocidad de refrigeración de más de 100 K/s. En este caso, resultan convenientes, en cuanto el equipamiento, velocidades de refrigeración entre 350 K/s y 1000 K/s, porque entonces puede prescindirse de una refrigeración de agua o de aceite costosa en cuanto al equipamiento y la refrigeración puede realizarse mediante un gas de refrigeración como, por ejemplo, aire o un gas inerte. No obstante, los mejores resultados con respecto a las propiedades de material se obtienen durante el enfriamiento brusco de la chapa de acero recubierta en un baño de enfriamiento a velocidades de refrigeración de más de 1000 K/s. No obstante, velocidades de refrigeración demasiado altas plantean riesgo de agrietamiento y deformación de la chapa de acero durante el enfriamiento brusco.

La chapa de acero producida de acuerdo con la invención es excelentemente apropiada para el uso como acero para envases. Así, por ejemplo, a partir de la chapa de acero de acuerdo con la invención pueden elaborarse latas de conservas o de bebidas que cumplen los altos requisitos exigidos especialmente en la industria alimentaria en cuanto a la resistencia a la corrosión y a los ácidos de envases. A este respecto, el recubrimiento de la chapa de

acero puede realizarse por uno o los dos lados según los requisitos.
En comparación con los aceros de doble fase conocidos por la construcción automovilística, la chapa de acero de acuerdo con la invención para el uso como acero para envases destaca especialmente por los costes de producción esencialmente menores y por la ventaja de que puede usarse un acero con menor concentración de aleación y pocos componentes de aleación, mediante lo cual pueden evitarse contaminaciones de los alimentos envasados. En cuanto a la resistencia y a la conformabilidad, la chapa de acero de acuerdo con la invención es comparable a los aceros de doble fase conocidos por la construcción automovilística. La estructura con temple de laminado del acero laminado en frío se transforma por el recocido de recristalización en una estructura polifásica que presenta una alta resistencia a la tracción y un buen alargamiento de rotura.

A este respecto, el recocido de recristalización (al contrario que, por ejemplo, los procedimientos de estañado conocidos) se realiza solamente tras el recubrimiento de la chapa de acero con un recubrimiento metálico. De manera sorprendente, se ha demostrado que, de acuerdo con la invención, el recubrimiento metálico (así, por ejemplo, el recubrimiento de estaño) puede fundirse simultáneamente con el recocido de recristalización sin que sufra por ello la calidad del recubrimiento. A pesar de las temperaturas comparativamente altas que tienen que mantenerse para el recocido de recristalización de la chapa de acero y la fusión del recubrimiento metálico simultáneos, por ejemplo, en el caso de la hojalata no se observa ninguna aleación completa del material de recubrimiento (estaño) con el hierro de la chapa de acero y/o una oxidación completa del material de recubrimiento. Así, en contra de lo esperado tras el recocido de recristalización de la chapa de acero recubierta con estaño, aún queda estaño libre que puede cumplir las propiedades conocidas y ventajosas de la hojalata (como su buen rozamiento de deslizamiento, la soldabilidad y la alta brillantez óptica). Además, se ha demostrado que, a pesar de las temperaturas comparativamente altas que se emplean durante la fusión del recubrimiento de estaño y el recocido de recristalización simultáneo, se conforma una fina capa de aleación de hierro-estaño entre la superficie de la chapa de acero y la chapa de estaño que mejora considerablemente la resistencia a la corrosión y a los ácidos del producto. Estos resultados se pueden transferir de manera correspondiente a las chapas de acero que están recubiertas con otros recubrimientos metálicos, por ejemplo, de zinc o aluminio. Por eso, con los procedimientos de acuerdo con la invención, pueden generarse chapas de acero resistentes a la corrosión y de mayor resistencia con buen alargamiento de rotura. El procedimiento de acuerdo con la invención ha demostrado ser muy eficiente en cuanto a la energía, porque la transformación estructural en el acero y la fusión del recubrimiento se realizan simultáneamente en una única etapa de procedimiento (recocido de recristalización con enfriamiento brusco posterior). Por eso, el recocido de recristalización de la chapa de acero puede realizarse (tras el recubrimiento) en la instalación de recubrimiento y no como es habitual en el estado de la técnica (antes del recubrimiento) fuera de la instalación de recubrimiento en una etapa de recocido separada. Esto posibilita una guía del proceso muy optimizada y reduce considerablemente el gasto de equipamiento. En el procedimiento de acuerdo con la invención, no es necesario un tratamiento térmico de recristalización (adicional) de la chapa de acero antes del proceso de recubrimiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar una chapa de acero resistente a la corrosión a partir de un acero no aleado o poco aleado y laminado en frío con un contenido de carbono de menos del 0,1 %, **caracterizado por** las siguientes etapas:

- aplicación de un recubrimiento metálico sobre la chapa de acero,
- recocido de recristalización de la chapa de acero recubierta por calentamiento a temperaturas en el intervalo de recristalización de más de 550 °C mediante inducción electromagnética en una atmósfera de gas inerte a una velocidad de calentamiento de más de 75 K/s,
fundiéndose el recubrimiento metálico durante el recocido de recristalización,
- enfriamiento brusco de la chapa de acero recubierta y recocida a una velocidad de enfriamiento de al menos 100 K/s.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que,** tras el recocido de recristalización, la chapa de acero recubierta se enfría bruscamente a una velocidad de enfriamiento de más de 500 K/s, mediante lo cual se conforma en el acero una estructura polifásica que comprende ferrita y al menos uno de los componentes estructurales martensita, bainita y/o austenita retenida.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que,** durante el recocido de recristalización, la chapa de acero se calienta a una velocidad de calentamiento de más de 100 K/s a temperaturas de más de 700 °C.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el acero presenta

- un contenido de manganeso de menos del 0,4 % en peso,
- un contenido de silicio de menos del 0,04 % en peso,
- un contenido de aluminio de menos del 0,1 % en peso,
- y un contenido de cromo de menos del 0,1 % en peso.

5. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** la estructura polifásica consta en más del 80 % y preferentemente en al menos el 95 % de los componentes estructurales ferrita, martensita, bainita y/o austenita retenida.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la chapa de acero está elaborada de un acero poco aleado, que contiene boro y/o niobio y/o titanio.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que,** durante el recocido de recristalización, la chapa de acero recubierta se calienta a temperaturas por encima del punto de transformación A1 del acero usado.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que,** tras el recocido de recristalización, la chapa de acero se enfría bruscamente mediante la introducción de la chapa de acero en un fluido de refrigeración.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, constando el recubrimiento metálico de un metal o una aleación metálica con un punto de fusión por debajo de 700 °C y, especialmente, de estaño o zinc, y aplicándose electrolíticamente sobre la chapa de acero (1).

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que,** durante el recocido de recristalización, la chapa de acero recubierta (1) se conduce por un canal de gas inerte (4) cargado con un gas inerte.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por que** alrededor del canal de gas inerte (4) está dispuesta al menos una bobina de inducción (3) con la que se realiza el recocido de recristalización de la chapa de acero recubierta (1).

12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado por que,** durante el recocido de recristalización, el contenido de oxígeno residual en el canal de gas inerte (4) se encuentra como máximo a 20 ppm y preferentemente por debajo de 15 ppm.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado por que** el canal de gas inerte (4) presenta una pared de canal resistente a la temperatura (5), que está elaborada preferentemente de un material cerámico y que presenta una primera abertura (4a) para insertar la chapa de acero (1), una segunda abertura (4b) para hacer salir la chapa de acero (1) y abertura una abertura de suministro (4c) para introducir un gas inerte.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado por que** la segunda abertura (4b) del canal de gas

inerte (4) está en contacto con el fluido de refrigeración.

15. Uso de una chapa de acero fabricada con el procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores como acero para envases y especialmente para fabricar latas para alimentos, bebidas y otros materiales de relleno tales como productos químicos o biológicos, así como para fabricar latas de aerosol y tapas.

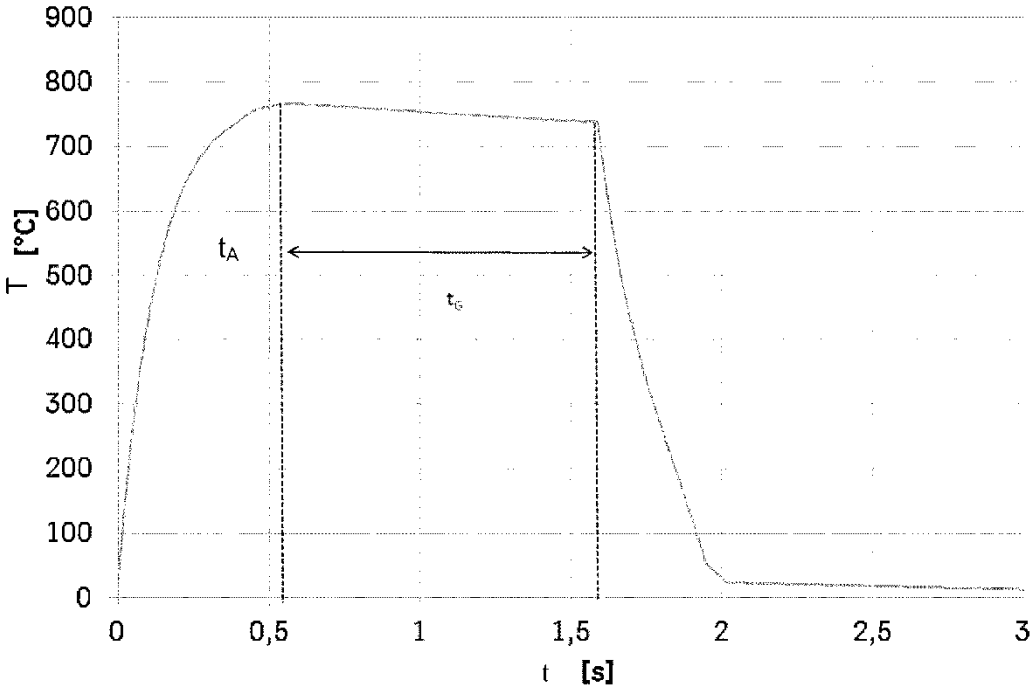

Fig. 1

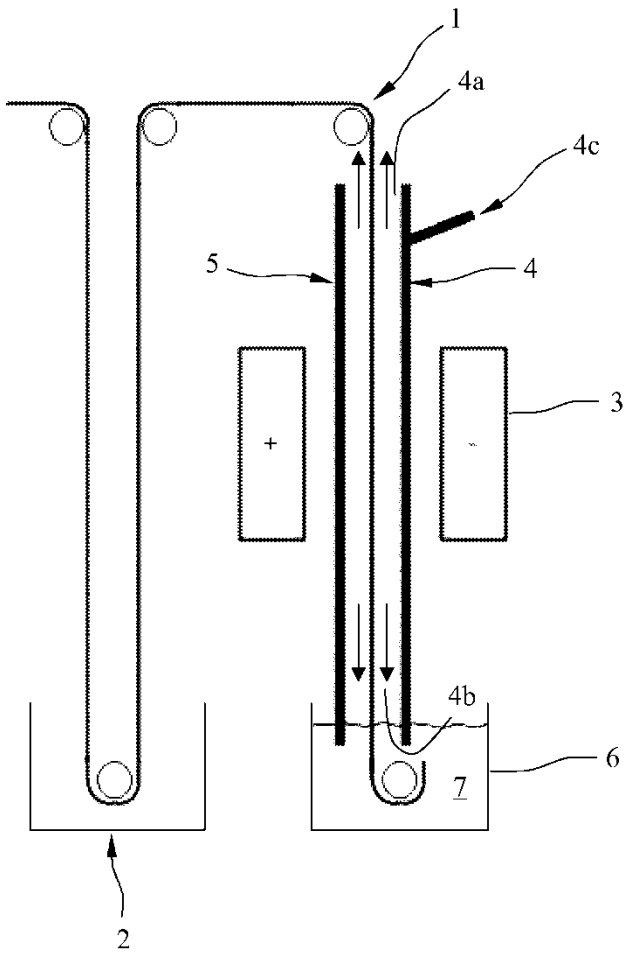

Fig. 2