

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 828**

51 Int. Cl.:

**C21D 8/02** (2006.01)

**C21D 8/04** (2006.01)

**C25D 5/50** (2006.01)

**C21D 1/72** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2013 PCT/EP2013/056781**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13144321**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2013 E 13713185 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 2831293**

54 Título: **Un proceso para fabricar un sustrato de acero recubierto recocido por recuperación para aplicaciones de empaquetado y un producto de acero empaquetado producido de este modo**

30 Prioridad:

**30.03.2012 EP 12162441**

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

**21.01.2021**

73 Titular/es:

**TATA STEEL IJMUIDEN B.V. (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 2 802 828 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 fabricar un sustrato de acero recubierto recocido por recuperación para aplicaciones de empaquetado y un producto de acero empaquetado producido de este modo

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

Se proporciona generalmente el acero de empaquetado como productos de molienda de estaño de reducción simple o doble en espesores entre 0.14 y 0.49 mm. Se lamina en frío un producto de molienda de estaño de Reducción Simple (SR) directamente al calibre terminado y luego se recristaliza. Se produce la recristalización mediante recocido continuo o recocido discontinuo del material laminado en frío. Después del recocido, usualmente el material es templado por laminación, típicamente aplicando una reducción de espesor de 1-2%, para mejorar las propiedades del material. Se le aplica a un producto de molienda de estaño de Reducción Doble (DR) una primera reducción en frío para alcanzar un calibre intermedio, se recuece por recristalización y luego se le aplica otra reducción en frío al calibre terminado. El producto DR resultante es más rígido, más duro y más fuerte que el SR, lo que permite a los clientes utilizar acero de calibre más ligero en su aplicación. Estos aceros de empaquetado sin recubrimiento, laminados en frío, recocidos por recristalización y opcionalmente templados por laminación SR y DR se denominan chapa negra. Se pueden dar la primera y segunda reducción en frío en la forma de una reducción de laminación en frío en un molino en tándem de laminación en frío que usualmente comprende una pluralidad de (usualmente 4 o 5) soportes de laminación.

20 El Recocido por Recuperación (RA) es un método rentable para producir aceros de empaquetado a un nivel de resistencia comparable a las calidades de Reducción Doble (DR), pero con una mejor capacidad de formación y valores de alargamiento notables. Hay tres etapas en el proceso de recocido, la primera es la fase de recuperación, que da como resultado el ablandamiento del metal a través de una eliminación parcial de los defectos de los cristales (cuyo tipo principal son las dislocaciones) y la 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 libres de tensión. La segunda fase es la recristalización, donde los nuevos granos con un alto ángulo límite se nuclean y crecen a expensas de los granos con alta energía almacenada. Esto debe evitarse en el proceso y el producto de acuerdo con la invención porque conduce a una disminución repentina y dramática de las propiedades de tracción y al aumento de los valores de alargamiento. La tercera etapa es el crecimiento del grano después de la recristalización.

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

Es un objeto de la invención proporcionar un mejor control de las condiciones de recocido por recuperación.

35 Es también un objeto de la invención proporcionar material recocido por recuperación con propiedades reproducibles.

Es también un objeto de la invención proporcionar un acero de alta resistencia más rentable para fines de empaquetado, que tiene una superficie exterior resistente a la corrosión.

40 Se alcanza uno o más de estos objetos mediante un proceso para fabricar un sustrato de acero recubierto recocido por recuperación para aplicaciones de empaquetado de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 12. En las reivindicaciones dependientes se proporcionan realizaciones preferidas.

45 La invención también se materializa 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 con contenido de carbono ultrabajo que tiene un contenido de carbono de como máximo 0.003% proporcionado en uno o ambos lados con una capa de aleación de hierro-estaño que contiene al menos 90 por ciento en peso (% en peso) de FeSn (50 % atómico de hierro y 50 % atómico de estaño) en el que se produjo la capa de aleación de hierro-estaño proporcionando el sustrato sobre dicho uno o ambos lados del sustrato con una capa de estaño seguido de un paso de recocido a una temperatura  $T_a$  de al menos 513 °C durante un tiempo de recocido  $t_a$  para formar la capa de aleación de hierro-estaño y en el que el paso de recocido proporciona simultáneamente un sustrato recocido por recuperación, seguido de un rápido enfriamiento del sustrato recocido.

50 El documento US3174917 divulga un proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado produciendo una capa de aleación de hierro y estaño sobre un sustrato de placa negra de acero con bajo contenido de carbono recociendo un acero con bajo contenido de carbono recubierto con estaño a una temperatura entre 537 y 704 °C seguido de enfriamiento en 60 segundos a una temperatura inferior a 140 °C.

55 En el proceso de acuerdo con la invención, se proporciona una placa o tira de acero adecuada para una tira laminada en caliente con contenido de carbono ultrabajo para producir acero de empaquetado mediante laminación en caliente a una temperatura de acabado superior o igual al punto de transformación  $Ar_3$ . Un acero con contenido de carbono

ultrabajo en el contexto de esta invención tiene un contenido de carbono de como máximo 0.003%. En una realización de la invención, el acero es un acero libre intersticial. En estos aceros, los elementos intersticiales carbono y nitrógeno están unidos a elementos como el niobio.

5 El acero laminado en caliente se lamina en frío para producir: i) un sustrato de acero reducido (SR) simple, o ii) un sustrato de acero reducido (DR) doble que se sometió a recocido por recristalización entre el primer y el segundo paso de laminado en frío.

10 En los sustratos duros laminados en frío, se deposita posteriormente una capa de estaño. Los sustratos se denominan sustratos duros porque el sustrato SR no ha sufrido un recocido por recristalización después del paso de laminado en frío, y el sustrato DR no ha sufrido un recocido por recristalización después del segundo paso de laminado en frío. Por lo tanto, la microestructura del sustrato todavía está muy deformada.

15 Después del chapado con estaño, se recuece el sustrato de acero recubierto con estaño a una temperatura  $T_a$  de al menos 513 °C durante un tiempo de recocido  $t_a$  para convertir la capa de estaño en una capa de aleación de hierro-estaño que contiene al menos 90 por ciento en peso (% en peso) de FeSn (50 % atómico de hierro y 50 % atómico de estaño), y para obtener simultáneamente una microestructura recuperada y en la que no tiene lugar la recristalización del sustrato reducido simple o sustrato reducido doble (es decir, recocido por recuperación). Después de este recocido por difusión/recuperación combinadas, el sustrato recocido se enfría rápidamente.

20 La temperatura  $T_a$  y el tiempo de recocido  $t_a$  son relativamente altos y cortos, de modo que el recocido por difusión tiene lugar mientras simultáneamente se hace el recocido por recuperación del sustrato. La reducción en la resistencia a la tracción y el límite elástico permanecen limitados debido al corto tiempo de recocido, pero el efecto de recuperación genera un aumento significativo en los valores de alargamiento. Los parámetros del proceso se controlan con mucho cuidado porque la ventana del proceso de tiempo-temperatura para el recocido por difusión es crítica en términos de obtener las cantidades deseadas de FeSn (50:50) en la capa de aleación de difusión. Como es esta capa la que proporciona la protección contra la corrosión, el control de estos parámetros es crítico. Este grado de control del perfil T-t también asegura que el proceso de recuperación, que es un proceso activado térmicamente, sea reproducible a lo largo y ancho de la tira, y de una tira a otra.

25 El término "microestructura recuperada" se entiende que significa una microestructura laminada en frío tratada térmicamente que muestra una recristalización mínima o nula, estando tal recristalización eventual confinada a áreas localizadas tales como en los bordes de la tira. Preferiblemente, la microestructura está completamente sin recristalizar. Por lo tanto, la microestructura del acero de embalaje no está recristalizada sustancialmente o completamente. Esta microestructura recuperada proporciona al acero una capacidad de deformación significativamente mayor a expensas de una disminución limitada de la resistencia.

30 Los inventores descubrieron que es necesario recocer por difusión un sustrato de acero recubierto de estaño a una temperatura ( $T_a$ ) de al menos 513 °C para obtener la capa de recubrimiento de hierro-estaño deseada. Se elige el tiempo de recocido por difusión ( $t_a$ ) a la temperatura de recocido por difusión  $T_a$  de tal manera que se obtenga la conversión de la capa de estaño en la capa de hierro-estaño. El componente predominante y preferiblemente único de aleación de hierro-estaño en la capa de hierro-estaño es FeSn (es decir, 50 por ciento atómico (% atómico) de hierro y 50 % atómico de estaño).

35 Cabe señalar que la combinación del tiempo de recocido por difusión y la temperatura son intercambiables en cierta medida. Un  $T_a$  alto y un  $T_a$  corto resultarán en la formación de la misma capa de aleación de hierro-estaño que un  $T_a$  más bajo y un  $T_a$  más largo. Se requiere un  $T_a$  mínimo de 513 °C, porque a temperaturas más bajas no se forma la capa de FeSn deseada (50:50). Además, el recocido por difusión no tiene que proceder a una temperatura constante, pero el perfil de temperatura también puede ser tal que se alcance un máximo de temperatura. Es importante que se mantenga la temperatura mínima de 513 °C durante un tiempo suficientemente largo para lograr la cantidad deseada de FeSn en la capa de difusión de hierro-estaño. Por lo tanto, el recocido por difusión puede tener lugar a una temperatura constante  $T_a$  durante un cierto período de tiempo, o el recocido por difusión puede, por ejemplo, implicar una temperatura máxima de metal de  $T_a$ . En este último caso, la temperatura de recocido por difusión no es constante. Se encontró que era preferible usar una temperatura de recocido por difusión  $T_a$  entre 513 y 645 °C, preferiblemente entre 513 y 625 °C. En una  $T_a$  más baja, el proceso de recuperación avanza más lentamente. La temperatura máxima está limitada por la ventana para formar FeSn y por la temperatura de recristalización del sustrato deformado.

40 45 50 En una realización de la invención, la temperatura máxima de recocido está limitada a 625 °C, y preferiblemente la temperatura máxima de recocido está limitada a 615 °C.

Los inventores encontraron que se obtuvo el mayor contenido de FeSn en la capa de aleación de hierro-estaño cuando se eligió la temperatura de recocido para que fuera al menos 550 °C.

55 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 como máximo 2 segundos, y más preferiblemente en el que no hay tiempo de permanencia en  $T_a$ . En el último caso, el recocido por difusión tiene lugar calentando el sustrato a la temperatura máxima del metal de  $T_a$ , después de lo cual se enfría el sustrato. El tiempo corto de permanencia en  $T_a$  permite la producción de la capa de aleación de hierro-estaño en una línea de chapado con estaño

convencional modificada adecuadamente. El control cuidadoso de estos parámetros garantiza un proceso de recocido por recuperación reproducible.

- 5 Las propiedades mecánicas del acero recocido por recuperación dependen de la composición de la calidad, la reducción del laminado en frío y la diferencia entre la temperatura de recocido por recuperación y la temperatura de recristalización. Por lo tanto, se pueden controlar en principio las propiedades mecánicas finales limitando la liberación de la energía almacenada eligiendo el ciclo de recocido correcto. Más particularmente, entre láminas de acero hechas de la misma calidad y con el mismo historial 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:

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

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

- 15 En una realización preferida, la capa de aleación de hierro-estaño contiene al menos 95% en peso. La capa de FeSn es una capa que cubre completamente la superficie del sustrato. Cuanto mayor sea la fracción de FeSn, mejor será la protección contra la corrosión del sustrato. Aunque lo ideal es que la capa de aleación de hierro-estaño consista solo en FeSn, parece ser difícil evitar la presencia de fracciones muy pequeñas de otros compuestos tal como  $\alpha$ -Sn,  $\beta$ -Sn,  $Fe_3Sn$  u óxidos. Sin embargo, se ha encontrado que estas pequeñas fracciones de otros compuestos no tienen ningún impacto en el rendimiento del producto de ninguna manera. Cabe señalar que no hay otras capas de  $Fe_xSn_y$  presentes sino la capa de FeSn en el sustrato. Tampoco queda estaño sin alea sobre el sustrato.

- 20 El tiempo en  $T_a$  no puede exceder un tiempo crítico para evitar el inicio de la 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 como máximo 2 segundos, y más preferiblemente en el que no hay tiempo de permanencia en  $T_a$ . En el último caso, el recocido por difusión tiene lugar calentando el sustrato a la temperatura máxima del metal de  $T_a$ , después de lo cual se enfría el sustrato. El tiempo corto de permanencia en  $T_a$  permite la producción de la capa de aleación de hierro-estaño con un sustrato recuperado en una línea chapada con estaño convencional modificada apropiadamente y, además, se evita la recristalización del sustrato deformado.

En una realización de la invención, la capa o capas de aleación de hierro-estaño están provistas con una capa de recubrimiento de metal cromo-óxido de cromo producida por un proceso de galvanoplastia de cromo trivalente como se describe en la solicitud pendiente en forma conjunta (EP12162415.9).

- 30 En una realización de la invención, se proporciona un proceso en el que se realiza el recocido en una atmósfera de gas reductor, tal como HNX, mientras se mantiene el sustrato recubierto en una atmósfera de gas reductor o inerte antes del enfriamiento usando medio de enfriamiento no oxidante u oxidante levemente, para obtener un óxido de superficie robusto y estable.

- 35 En una realización de la invención, se logra el enfriamiento rápido después del recocido por difusión/recuperación mediante enfriamiento rápido con agua, en el que el agua usada para el enfriamiento rápido tiene una temperatura entre la temperatura ambiente y su temperatura de ebullición. Es importante mantener una tasa de enfriamiento homogénea sobre el ancho de la banda durante el enfriamiento para eliminar los riesgos de deformación de la banda debido al pandeo por enfriamiento. Esto se puede lograr aplicando agua de enfriamiento a través de un sistema de aspersión (sumergido) que tiene como objetivo crear un patrón de enfriamiento uniforme sobre la superficie de la tira. Para asegurar una tasa de enfriamiento homogénea durante la aspersión, se prefiere usar agua de enfriamiento con una temperatura entre la temperatura ambiente y 60 °C para evitar que el agua alcance temperaturas de ebullición al entrar en contacto con la tira de acero caliente. Esto último puede provocar la aparición de efectos de ebullición de película localizados (inestables) que pueden conducir a tasas de enfriamiento desiguales sobre la superficie de la tira de acero, lo que puede conducir a la formación pandeos por enfriamiento.

- 45 En una realización de la invención, el proceso de recocido comprende i) el uso de una unidad de calentamiento capaz de generar una tasa de calentamiento preferiblemente superior a 300 °C/s, como una unidad de calentamiento inductivo, en una atmósfera que contiene hidrógeno tal como HNX, y/o ii) seguido de un baño de calor que se mantiene a la temperatura de recocido para homogeneizar la distribución de temperatura a lo ancho de la tira, y/o iii) el proceso de recocido es seguido directamente por un enfriamiento rápido a una tasa de enfriamiento de al menos 100 °C/s y/o iv) en el que el enfriamiento se realiza preferiblemente en una atmósfera de gas reductor tal como una atmósfera de HNX, y/o v) el enfriamiento se realiza preferiblemente por medio de enfriamiento rápido con agua, mediante boquillas de aspersión (sumergidas), en las que el agua utilizada para el enfriamiento rápido tiene un contenido mínimo de oxígeno disuelto y tiene una temperatura entre la 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 reductor, tal como el gas HNX, antes del enfriamiento rápido.

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 superficie del sustrato.

El acero de acuerdo con la invención comprende (en % en peso):

- un contenido de nitrógeno de 0.004% o menos, y/o
- un contenido de manganeso entre 0.05 to 0.5%, y/o
- un contenido de fósforo de 0.02% o menos, y/o
- 5 • un contenido de silicio de 0.02% o menos, y/o
- un contenido de azufre de 0.03% o menos, y/o
- un contenido de aluminio 0.1% o menos, y/o
- el resto que es hierro e impurezas inevitables.

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

15 Al elegir un contenido de carbono de 0.003 o inferior y un contenido de niobio adecuadamente alto, el acero queda libre de intersticiales, lo que significa que el carbono y el nitrógeno en el acero se unen al niobio. Esto da como resultado un acero cuyas propiedades no se ven afectadas por el fenómeno del envejecimiento. Los átomos intersticiales, tal como el carbono y el nitrógeno, tienen un efecto marcado sobre el comportamiento de deformación del acero. El rendimiento discontinuo en el acero está fuertemente relacionado con los intersticiales y puede dar lugar a bandas de Lüders, que son perjudiciales para la apariencia de la superficie, 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 las especies intersticiales, los aceros libres de intersticiales están esencialmente desprovistos de solutos de carbono y nitrógeno. Estos aceros "libres de intersticiales" dependen principalmente de la precipitación en estado sólido de carburos, nitruros y carbo-sulfuros para reducir el contenido intersticial de solutos. Además, el contenido total de carbono y nitrógeno se reduce a niveles extremadamente bajos, típicamente menos de 0.003 por ciento en peso de carbono y menos de 0.006 por ciento en peso de nitrógeno a través de técnicas modernas de fabricación de acero.

25 En una realización, el sustrato recubierto se proporciona además con un recubrimiento orgánico, que consiste en un recubrimiento orgánico termoestable, o un recubrimiento termoplástico de una sola capa, o un recubrimiento termoplástico de polímero de múltiples capas.

30 En una realización preferida, 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 puede incluir resinas acrílicas, poliamidas, cloruro de polivinilo, resinas de fluorocarbono, policarbonatos, resinas tipo estireno, resinas ABS, poliésteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados. Para aclarar:

35 • El poliéster es un polímero compuesto de ácido dicarboxílico y glicol. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno dicarboxílico y ácido ciclohexano dicarboxílico. Los ejemplos de glicoles adecuados incluyen etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexano dimetanol, neopentilglicol, etc. Se pueden usar juntos más de dos tipos de ácido dicarboxílico o glicol.

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

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

• 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.

• Las resinas de fluorocarbono incluyen, por ejemplo, polietileno tetrafluorado, polietileno monoclorado trifluorado, resina de etileno-propileno hexafluorado, fluoruro de polivinilo y fluoruro de polivinilideno.

45 • Los polímeros funcionalizados, por ejemplo mediante injerto de anhídrido maleico, incluyen por ejemplo polietilenos modificados, polipropilenos modificados, copolímeros de acrilato de etileno modificados y acetatos de etileno y vinilo modificados.

Se pueden usar mezclas de dos o más resinas. Además, se puede mezclar la resina con antioxidante, estabilizador de calor, absorbente de UV, plastificante, pigmento, agente nucleante, agente antiestático, agente de liberación,

agente antibloqueo, etc. El uso de tales sistemas de recubrimiento de polímero termoplástico ha demostrado proporcionar excelente rendimiento en la fabricación de latas y el uso de la lata, tal como la vida útil.

5 De acuerdo con un segundo aspecto, se proporciona un acero de empaquetado que comprende un sustrato de acero con contenido de carbono ultrabajo provisto sobre uno o ambos lados con una capa de aleación de hierro-estaño que contiene al menos 90 por ciento en peso (% en peso) de FeSn ( 50 % atómico de hierro y 50 % atómico de estaño) en el que se produjo la capa de aleación de hierro-estaño proporcionando al sustrato sobre dicho uno o ambos sustratos con una capa de estaño seguida de un paso de recocido a una temperatura  $T_a$  de al menos 513 °C durante un tiempo de recocido  $t_a$  para formar la capa de aleación de hierro-estaño y en el que el paso de recocido proporciona simultáneamente un sustrato recocido por recuperación, seguido de un enfriamiento rápido del sustrato recocido.

10 Este acero está provisto con un recubrimiento resistente a la corrosión en la forma de capa de aleación de hierro/estaño y una buena relación resistencia/alargamiento como resultado del sustrato de acero laminado (SR o DR) en frío duro recocido completamente recocido por recuperación.

Se proporciona el producto de acero de empaquetado de acuerdo con la invención, en el que el sustrato de acero comprende (en porcentaje en peso):

15 ◦ 0.003% o menos de C,

◦ 0.004% o menos de N,

◦ 0.05% to 0.5% de Mn,

◦ 0.02% o menos de P,

◦ 0.02% o menos de Si,

20 ◦ 0.03% o menos de S,

◦ 0.1% o menos de Al,

◦ 0.001% a 0.1% de Nb,

◦ uno o más de 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 B,

◦ el resto que es hierro e impurezas inevitables;

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

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

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

Preferiblemente, el sustrato de acero es un acero libre intersticial.

30 No se espera que ocurran problemas de forma de la tira con un acero IF después del proceso de recocido por recuperación. La planitud de la tira se ve afectada por tensiones internas que a su vez se originan a partir de una microestructura no homogénea debido a una variación de la temperatura de recocido. La variación de las propiedades mecánicas es lenta para una calidad 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 de temperatura de 50 °C), mientras que para el acero LC se espera una diferencia de aproximadamente 70MPa para  $R_p$  y  $R_m$ , para un acero bajo en C recocido por recuperación. Por lo tanto, los aceros LC son más críticos de producir que los de calidad IF.

35

Sin embargo, si la forma de la tira o la textura de la superficie (por ejemplo, rugosidad) requirieran algunas correcciones menores o si el producto necesita ser suministrado en una condición en la que se suprime el límite elástico, entonces la invención también se realiza en un proceso en el que el sustrato recubierto y recocido es templado por laminación o se somete a nivelación de tensión, en la que la reducción del sustrato está entre 0.5 y 3% de reducción por templado por laminación o la reducción equivalente en nivelación de tensión. Los aceros libres intersticiales no envejecen como resultado de la ausencia de intersticiales libres, y por lo tanto, la única razón para templar por laminación los aceros libres intersticiales sería para la corrección de la forma o la textura de la superficie. El templado por laminación también se puede realizar después de que el sustrato se haya recubierto con el recubrimiento orgánico termoestable, o un recubrimiento termoplástico de una sola capa, o un recubrimiento termoplástico de polímero de múltiples capas.

40

45

La invención se explicará ahora adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

## ES 2 802 828 T3

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

	C	Mn	Nb	N	Al <sub>sol</sub>	S	P	Si	Ti	
LC	32	180	tr	3.7	52	6	14	3	tr	C
Nb40	3	350	43	2.5	60	5	4	32	tr	I
Ti108	12	210	tr	3.0	53	6	6	12	108	C
Nb-LC	58	400	14	4.0	63	6	7	34	tr	C
ULC	2	270	tr	3.0	12	9	9	60	tr	C
Ti80	2	210	tr	3.0	53	6	6	12	80	C

tr=traza, solo impureza, I = pate de la invención, C = comparativo

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

	TS (MPa)	FH A-FH (%)	TS (MPa)	RA 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 por recuperación está entre la temperatura de inicio de recristalización y la temperatura a partir de la cual se considera que el material se comporta como completamente duro. La temperatura a partir de la cual se considera que el acero se comporta como un material completamente duro se estima en 200 °C por debajo de la temperatura de inicio de la recristalización. Se determinó que la temperatura de inicio de recristalización para Nb40 es de 710 °C a partir de un análisis de la microestructura y las propiedades mecánicas en las que las muestras de FH se trataron a diferentes temperaturas durante 60 s. Por lo tanto, el intervalo de recocido por recuperación para la calidad Nb40 se estima entre 710 °C y 510 °C. En principio, se puede utilizar cada temperatura superior a 510 °C para obtener un acero Nb40 recocido por recuperación. Sin embargo, la temperatura mínima para obtener la capa deseada de aleación de hierro-estaño es de al menos 513 °C. Para mantener bajos los tiempos de recocido, es preferible recocer a una temperatura de al menos 550 °C. También se realizaron los experimentos a la temperatura máxima permitida de 625 °C durante 4 s. De acuerdo con la fórmula anterior, estas condiciones corresponden a un recocido a 576 °C durante 60 segundos en una línea de recocido continuo estándar.

10

15

Los parámetros de recocido utilizados fueron: rata de calentamiento hasta T<sub>a</sub>: 300 °C/s, T<sub>a</sub> entre 550 y 625 °C, t<sub>a</sub> entre 4 y 60 s, rata de enfriamiento después del recocido de 100 °C/s (Tabla 3).

20

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

	Rp	Rm	A	T <sub>a</sub>	t <sub>a</sub>	
	(MPa)	(MPa)	(%)	(°C)	(S)	
FH	815	834	1.5	--	--	Referencia
RA-4s	612	688	4.5	620	4	Inventivo

## ES 2 802 828 T3

RA-10s	640	708	4.7	629	10	Inventivo
RA-60s	649	715	4.7	600	60	Inventivo
RA-26s	572	647	4.4	622	26	Inventivo
100% Rex	216	377	20	720	36	Referencia

La calidad Nb40 es una calidad IF. Por lo tanto, no se esperan problemas de forma de la tira después del proceso de recocido por recuperación.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar un sustrato de acero recubierto recocido por recuperación para aplicaciones de empaquetado, que comprende los pasos de:
- 5
- proporcionar una placa o tira de acero adecuada para producir una tira laminada en caliente con contenido de carbono ultrabajo que tenga
  - un contenido de carbono de como máximo 0.003%,
  - un contenido de niobio entre 0.001% y 0.1%,
  - un contenido de nitrógeno de 0.004% o menos;
  - un contenido de manganeso entre 0.05 a 0.5%;
- 10
- un contenido de fósforo de 0.02% o menos;
  - un contenido de silicio de 0.02% o menos;
  - un contenido de azufre de 0.03% o menos;
- 15
- un contenido de aluminio de 0.1% o menos;
  - opcionalmente uno o más de:
    - 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%;
    - un contenido de boro entre 5 y 50 ppm;
    - el resto que son impurezas de hierro e inevitables;
- 20
- para producir acero de empaquetado mediante laminado en caliente a una temperatura de acabado superior o igual al punto de transformación  $A_{r3}$ ;
- laminado en frío de la tira de acero resultante para producir:
    - i. un sustrato de acero reducido simple, o
    - ii. un sustrato de acero reducido doble que se sometió a recocido por recristalización entre el primero y el segundo
- 25
- paso de laminación en frío;
- electrodepositar una capa de estaño sobre uno o ambos lados del sustrato de acero reducido simple o reducido doble para producir un sustrato de acero recubierto con estaño, en el que el peso del recubrimiento de la capa o capas de estaño sobre uno o ambos lados del sustrato es como máximo 1000 mg/m<sup>2</sup>;
- 30
- calentar el sustrato de acero recubierto con estaño a una tasa de calentamiento superior a 300 °C/s seguido de recocido del sustrato de acero recubierto con estaño a una temperatura  $T_a$  de entre 513 °C y 645 °C durante un tiempo de recocido  $t_a$  para convertir la capa de estaño en una capa de aleación de hierro-estaño que contiene al menos 90, preferiblemente al menos 95, por ciento en peso (% en peso) de FeSn (50 % atómico de hierro y 50 % atómico de estaño), y para obtener simultáneamente una microestructura recuperada y en el que no tiene lugar la recristalización del sustrato reducido simple o sustrato reducido doble (es decir, recocido por recuperación);
- 35
- enfriamiento rápido del sustrato recocido a una tasa de enfriamiento de al menos 100 °C/s.
2. Proceso para producir un sustrato recubierto para aplicaciones de empaquetado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde  $t_a$  es como máximo 4s.
3. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el recocido se realiza en una atmósfera de gas reductor, tal como HNX, mientras se mantiene el sustrato recubierto en una atmósfera de gas reductor o inerte
- 40
- antes del enfriamiento usando medio de enfriamiento no oxidante o ligeramente oxidante, para obtener un óxido de superficie estable y robusto.
4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el enfriamiento rápido se logra por medio de enfriamiento rápido con agua, en el que el agua usada para enfriamiento tiene una temperatura entre la temperatura ambiente y 80 °C, preferiblemente entre la temperatura ambiente y 60°C, y en el que el proceso de enfriamiento está
- 45
- diseñado de tal manera que crea y mantiene una tasa de enfriamiento homogénea sobre el ancho de la tira.
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el proceso de recocido comprende:
- uso de una unidad de calentamiento inductivo capaz de generar una tasa de calentamiento que preferiblemente exceda los 300 °C/s, en una atmósfera que contiene hidrógeno como HNX, y/o

- seguido de un baño de calor que se mantiene a la temperatura de recocido para homogeneizar la distribución de temperatura a lo ancho de la tira, y/o
  - en el que el enfriamiento se realiza preferiblemente en una atmósfera de gas reductor tal como una atmósfera de HNX, y/o
- 5 • el enfriamiento se realiza preferiblemente por medio de enfriamiento con agua, usando boquillas de aspersión (sumergidas), en el que el agua usada para el enfriamiento rápido tiene un contenido mínimo de oxígeno disuelto y/o tiene una temperatura entre la temperatura ambiente y 60 °C, mientras se mantiene el sustrato con las capas de aleación de hierro y estaño blindadas del oxígeno manteniendo una atmósfera de gas inerte o reductor, tal como el gas HNX, antes del enfriamiento rápido.
- 10 6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que 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 superficie del sustrato.
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el contenido de niobio es al menos 0.02% y/o como máximo 0.08%.
- 15 8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el contenido de niobio es al menos 0.03% y/o como máximo 0.06%.
9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el contenido de manganeso es al menos 0.2 y/o como máximo 0.4%.
- 20 10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato recubierto se proporciona además con un recubrimiento orgánico, que consiste ya sea en un recubrimiento termoestable (es decir, laca) o termoplástico de polímero de una o múltiples capas, preferiblemente en el que 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, 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.
- 25 11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato recubierto es templado por laminación.
- 30 12. Producto de acero de empaquetado que comprende un sustrato recocido por recuperación de acero con contenido de carbono ultrabajo que tiene un contenido de carbono de como máximo 0.003%, un contenido de niobio entre 0.001% y 0.1%, 0.004% o menos N, en el que el sustrato de acero comprende además (por ciento en peso)
- 0.05% a 0.5% Mn,
  - 0.02% o menos P,
  - 0.02% o menos Si,
  - 0.03% o menos S,
- 35 • 0.1% o menos Al,
- y opcionalmente uno o más de:
- 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%;
- 40 • un contenido de boro entre 5 y 50 ppm;
- el resto que es hierro e impurezas inevitables, provistos sobre una o ambas caras de una capa de aleación de hierro-estaño que contiene al menos 90, preferiblemente al menos 95, por ciento en peso (% en peso) de FeSn (50 % atómico de hierro y 50 % atómico de estaño) en el que se produjo la capa de aleación de hierro-estaño de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 45 13. Empaquetado de productos de acero de acuerdo con la reivindicación 12, en el que:
- el contenido de niobio es al menos 0.02 y/o como máximo 0.08%, y/o
  - el contenido de manganeso es al menos 0.2 y/o como máximo 0.4%.

14. Empaquetado de productos de acero de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el contenido de niobio es al menos 0.03 y/o como máximo 0.06%.

5 15. Empaquetado de productos de acero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el sustrato recubierto se proporciona además con un recubrimiento orgánico, que consiste ya sea en un recubrimiento termoestable (es decir, laca) o termoplástico de polímero de una o múltiples capas, preferiblemente en el que 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 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 de los mismos; y/o mezclas de  
10 los mismos.