

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 402**

51 Int. Cl.:

C21D 8/02	(2006.01)	C23F 17/00	(2006.01)
C21D 8/04	(2006.01)		
C21D 9/48	(2006.01)		
C23C 8/26	(2006.01)		
C23C 8/80	(2006.01)		
C22C 38/00	(2006.01)		
C22C 38/02	(2006.01)		
C22C 38/04	(2006.01)		
C22C 38/06	(2006.01)		
C22C 38/42	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2015 PCT/EP2015/065055**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16030056**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2015 E 15732735 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3186401**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un acero de embalaje nitrurado**

30 Prioridad:

27.08.2014 DE 102014112286

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

05.12.2019

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP RASSELSTEIN GMBH (50.0%)
Koblenzer Strasse 141
56626 Andernach, DE y
THYSSENKRUPP AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KAUP, BURKHARD;
MASSICOT, BLAISE y
MATUSCH, DIRK**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 734 402 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 la fabricación de un acero de embalaje nitrurado

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un acero de embalaje nitrurado con las características de la reivindicación 1.

10 Por el estado de la técnica se conoce aumentar la resistencia de aceros mediante la incorporación de nitrógeno no unido, disuelto en el acero. La incorporación de nitrógeno no unido en el acero se denomina incremento del contenido de nitrógeno o nitruración o nitración y representa un procedimiento conocido para el temple de acero y productos de acero.

15 También la nitruración de productos planos de acero tales como chapas de acero o bandas de acero, que están previstas para la fabricación de embalajes (en adelante denominado acero de embalaje), se conoce por el estado de la técnica. En el documento EP 0 216 399 B1 se describe por ejemplo una chapa de acero para fines de embalaje así como un procedimiento para su fabricación, que se produjo a partir de un acero de carbono-manganeso calmado con aluminio, colado de manera continua y mediante nitruración ha obtenido una cantidad de nitrógeno no unido, disuelto, estando definida la cantidad mínima de nitrógeno no unido en función de una categoría de dureza deseada de la chapa de acero y (por ejemplo para la categoría de dureza T61 de la norma europea 145-78) presenta una
20 cantidad de nitrógeno no unido de al menos 5 ppm. La composición química de la chapa de acero allí divulgada corresponde, con respecto al contenido de carbono y manganeso, a los aceros blandos habituales y presenta por ejemplo un contenido de carbono en el intervalo del 0,03 - 0,1 % en peso y un contenido de manganeso del 0,15 - 0,5 % en peso. La chapa de acero se caracteriza a este respecto por un alto límite elástico en el intervalo de 350 - 550 N/mm². Para la cantidad de nitrógeno no unido, disuelto en el acero, se indica a este respecto un valor máximo de 100 ppm y con ello se fundamenta que la chapa de acero, en el caso de un mayor contenido de nitrógeno no unido, debido al aumento de resistencia relacionado con ello, ya no puede laminarse en frío y, por lo tanto, no es adecuada para el uso previsto como acero de embalaje laminado en frío.

30 En el procedimiento para la fabricación de este acero de embalaje conocido, se cuele en primer lugar un acero de manera continua, a continuación se lamina en caliente, se lamina en frío, se recuece por recristalización y por último se lamina posteriormente. Después de la laminación posterior tiene lugar un tratamiento posterior térmico, en el que desplazamientos libres, que se forman en el acero mediante el laminado en caliente, se fijan mediante el nitrógeno no unido incorporado mediante la nitruración, para aumentar la dureza y el límite elástico por encima de los valores después de la laminación en caliente. El tratamiento posterior térmico puede combinarse a este respecto convenientemente con otro tratamiento térmico del acero laminado posteriormente, que ha de llevarse a cabo de todos modos en el marco de la fabricación de un acero de embalaje, tal como por ejemplo en la fusión de una capa de estaño aplicada de manera electrolítica sobre la superficie de la chapa de acero o en el secado al horno de una capa de laca aplicada sobre la superficie de chapa de acero.

40 Debido al límite superior propuesto en el documento EP 0 216 399 B1 para la cantidad del nitrógeno no unido y disuelto en el acero de 100 ppm, las resistencias de este acero de embalaje conocido son limitadas. En principio parece posible fabricar chapas de acero con un contenido aún mayor en nitrógeno no unido en el acero, para conseguir con ello resistencias a la tracción por encima de 600 MPa. De este modo, por ejemplo, en el documento EP 1 342 798 B1 y el documento DE 1 433 690 A1 se describen acero nitrurados con un contenido de nitrógeno de hasta 250 ppm o hasta 400 ppm. No obstante, altos contenidos en nitrógeno no unido de este tipo en el acero, no han podido realizarse en la práctica.

50 Por el documento EP 1065286 B1 se conoce una banda de acero con bajo contenido de aluminio para la fabricación de recipientes, en cuya fabricación se lamina en frío en primer lugar una banda de acero laminada en caliente, que contiene entre el 0,050 % y el 0,080 % en peso de carbono, entre el 0,25 % y el 0,40 % en peso de manganeso, menos del 0,020 % en peso de aluminio y entre el 0,010 % y el 0,014 % en peso de nitrógeno así como el resto hierro e impurezas residuales inevitables, y después se recuece de manera continua hasta temperaturas por encima del comienzo de la transformación perlítica Ac1, dado el caso se lleva a cabo una segunda laminación en frío y la banda se enfría a continuación hasta temperatura ambiente. El contenido de nitrógeno de la banda de acero se garantiza a este respecto mediante adición de cianamida de calcio en el caldero de colada durante la obtención de acero o mediante inyección de nitrógeno gaseoso en la banda de acero.

60 Por el documento JP 11315343-A es una banda de acero con un contenido de carbono de $\leq 0,06$ %, un contenido de silicio de $\leq 0,03$ %, un contenido de manganeso del 0,05 % al 0,5 %, un contenido de fósforo de $\leq 0,02$ %, un contenido de azufre de $\leq 0,02$ %, un contenido de aluminio del 0,02 % al 0,10 % y un contenido de nitrógeno del 0,005 % al 0,015 % para la fabricación de latas, en cuya fabricación se lamina en caliente un desbaste de acero para dar una banda en caliente y la banda en caliente se lamina en frío en primer lugar, después se recuece y por último se lamina posteriormente.

65 Por el documento WO 2013/183274 A1 se conoce una lata de tres partes y un procedimiento para su fabricación a partir de una chapa de acero con un contenido de carbono de al menos el 0,02 y hasta el 0,10 %, un contenido de

silicio de $\leq 0,10\%$, un contenido de manganeso del $0,1\%$ al $0,8\%$, un contenido de fósforo del $0,001\%$ al $0,10\%$, un contenido de azufre del $0,001\%$ al $0,02\%$, un contenido de aluminio del $0,005$ al $0,10\%$ y un contenido de nitrógeno del $0,013$ al $0,020\%$. La banda de acero presenta a este respecto resistencias a la tracción de 440 MPa o más y un alargamiento de rotura del 12% o más.

5 Por el documento US 3 219 494 - B se conoce un procedimiento para la nitruración de bandas de acero para la fabricación de hojalata y otros aceros de embalaje, en el que una banda de acero enrollada formando una bobina se nitrura en un horno de recocido de campana, para conseguir en primer lugar una envoltura exterior rica en nitrógeno en la banda de acero, teniendo lugar la nitruración en el horno de recocido de campana mediante introducción de gas amoníaco y calentándose la banda de acero a este respecto hasta temperaturas por encima de la temperatura de recristalización en una atmósfera de gas inerte, mediante lo cual el nitrógeno de la envoltura exterior rica en nitrógeno puede difundirse a través de la banda de acero.

15 La nitruración de un acero puede introducirse durante el proceso de fabricación del acero mediante incorporación de nitrógeno en la masa fundida de acero, por ejemplo mediante inyección de gas nitrógeno N_2 . Un procedimiento para la nitruración de masas fundidas de acero en la fabricación de acero en el procedimiento de soplado con oxígeno se describe por ejemplo en el documento DE 2 237 498. Productos planos de acero, en particular bandas de acero, pueden nitrurarse mediante un acondicionamiento de superficie, por ejemplo mediante introducción por difusión de nitrógeno en la superficie de chapa de acero, lo que puede tener lugar por ejemplo mediante nitruración gaseosa en una atmósfera de amoníaco con ligera sobrepresión, mediante nitruración en baño en baños salinos que contienen nitrógeno o mediante nitruración al plasma. Mediante introducción por difusión de nitrógeno se forma en la superficie de chapa de acero a este respecto una capa de unión superficial, dura, así como una zona de difusión situada por debajo, en la que el nitrógeno está depositado hasta una profundidad determinada en la matriz de acero (ferrítica).

25 El objetivo de la invención consiste en indicar un producto plano de acero (chapa de acero o banda de acero) para la fabricación de embalajes, que presenta una resistencia lo más alta posible con, al mismo tiempo, un alargamiento de rotura adecuado y propiedades de conformación adecuadas. En particular, se proporcionará un acero de embalaje con resistencias de al menos 600 MPa con un alargamiento de rotura de al menos 5% . El acero de embalaje de alta resistencia tiene que presentar a este respecto para el fin de uso previsto como acero de embalaje al mismo tiempo una capacidad de conformación suficiente, por ejemplo en procedimientos de embutición y estiraje, para que a partir del producto plano de acero puedan fabricarse según lo previsto embalajes, tales como por ejemplo latas de conservas o bebidas. El acero de embalaje que se encuentra como producto plano de acero presentará a este respecto los grosores habituales en el campo de chapas finas y chapas extrafinas, que regularmente se generan mediante laminación en frío.

35 Estos objetivos se consiguen con un procedimiento con las características de la reivindicación 1. Formas de realización preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención se señalan en las reivindicaciones dependientes.

40 Con el procedimiento de acuerdo con la invención puede fabricarse un acero de embalaje nitrurado con un contenido de carbono de 10 a 1000 ppm y una cantidad de nitrógeno no unido, disuelto en el acero de más de 100 ppm y preferentemente de más de 150 ppm , teniendo lugar la nitruración del acero en dos etapas. En una primera etapa se nitrura una masa fundida de acero hasta un contenido de nitrógeno de como máximo 160 ppm , añadiéndose a la masa fundida de acero nitrógeno, por ejemplo en forma de un gas que contiene nitrógeno y/o de un sólido que contiene nitrógeno. A partir de la masa fundida de acero así nitrurada se cuele un desbaste y se lamina en caliente para dar una banda en caliente. La banda en caliente se decapa a continuación (tras enfriar hasta temperatura ambiente) en caso necesario y se lamina en frío para dar un producto plano de acero (chapa de acero o banda de acero). El producto plano de acero laminado en frío se recuece por recristalización después en un horno de recocido. En el horno de recocido se lleva a cabo a este respecto la segunda etapa de la nitruración, introduciéndose en el horno de recocido un gas que contiene nitrógeno y dirigiéndose al producto plano de acero para aumentar adicionalmente la cantidad de nitrógeno no unido en el acero a través de la cantidad de nitrógeno ya incorporada en la primera etapa de la nitruración en la masa fundida de acero.

55 Mediante la nitruración de dos etapas del acero de embalaje se garantiza que la banda en caliente pueda laminarse en frío con los dispositivos de laminación en frío usados habitualmente para la fabricación de aceros de embalaje (trenes de laminación) sin problemas para dar un producto plano de acero, en particular para dar una banda de acero. Esto se permite por que en la primera etapa de la nitruración se incorpora un contenido de nitrógeno no unido de como máximo 160 ppm en la masa fundida de acero. La banda en caliente generada mediante laminación en caliente a partir de la masa fundida de acero nitrurada sigue pudiendo laminarse en frío con estos contenidos en nitrógeno, de modo que a partir de la banda en caliente puede fabricarse mediante laminación en frío una chapa fina o extrafina en los grosores habituales para fines de embalaje. Mayores contenidos en nitrógeno en la masa fundida de acero llevan además también a defectos indeseados en el desbaste colado a partir de la masa fundida de acero. La resistencia deseada del acero de embalaje de preferentemente más de 600 MPa se muestra en la laminación en frío y en la segunda etapa de la nitruración del producto plano de acero durante su recocido por recristalización. De esta manera pueden fabricarse productos planos de acero, en particular bandas de acero, con grosores en el ámbito de chapas finas y chapas extrafinas para su uso como acero de embalaje con resistencias a la tracción muy altas

con, al mismo tiempo, alto alargamiento de rotura de preferentemente al menos el 5 %, sin soportar una limitación en las propiedades de conformación.

5 En ejemplos de realización preferidos del procedimiento de acuerdo con la invención, la nitruración de la masa fundida de acero en la primera etapa tiene lugar mediante introducción de gas nitrógeno (N₂) y/o cianamida cálcica (CaCN₂) y/o mononitruro de manganeso (MnN) en la masa fundida de acero.

10 La nitruración del producto plano de acero en la segunda etapa tiene lugar preferentemente mediante introducción de gas amoníaco (NH₃) en el horno de recocido, en el que se recuece por recristalización el producto plano de acero. Convenientemente, el gas amoníaco se gasifica a este respecto por medio de boquillas rociadoras sobre la superficie del producto plano de acero. La cantidad de gas amoníaco que se introduce en el horno de recocido, se ajusta preferentemente de modo que en el horno de recocido se ajusta un equilibrio de amoníaco con una concentración de amoníaco en el intervalo del 0,05 al 1,5 %. La concentración de amoníaco en el horno de recocido se detecta preferentemente por medio de un sensor de amoníaco y el valor de medición detectado de la concentración de equilibrio de amoníaco se usa para una regulación de la cantidad de gas amoníaco introducida por unidad de tiempo en el horno de recocido. De esta manera puede garantizarse una concentración de gas amoníaco constante en el horno de recocido y, con ello, una nitruración homogénea del producto plano de acero con una calidad constante a lo largo del tiempo de fabricación de una banda de acero y una concentración de nitrógeno homogénea a lo largo de la longitud de la banda de acero.

20 Para evitar procesos de oxidación, en el recocido por recristalización en el horno de recocido en la segunda etapa de la nitruración, además del gas amoníaco, se introduce preferentemente también un gas inerte en el horno de recocido, por ejemplo gas nitrógeno y/o gas hidrógeno o una mezcla de los mismos, por ejemplo en una composición del 95 % en peso de gas nitrógeno y el 5 % en peso de gas hidrógeno.

25 Las cantidades totales de nitrógeno no unido introducidas mediante la nitruración de dos etapas del acero de embalaje se encuentran entre 100 y 500 ppm, preferentemente por encima de 150 ppm y de manera especialmente preferente en el intervalo entre 200 y 350 ppm. A este respecto, en la primera etapa durante la nitruración de la masa fundida de acero se introduce un contenido de nitrógeno de como máximo 160 ppm en la masa fundida de acero. Mantener un límite superior de aproximadamente 160 ppm para el contenido de nitrógeno no unido en la masa fundida de acero garantiza que en el desbaste generado a partir de la masa fundida de acero no se generen defectos, por ejemplo en forma de poros y grietas, que pueden oxidarse por el oxígeno ambiental. Además, la banda en caliente generada a partir del desbaste sigue pudiendo laminarse en frío con un contenido de nitrógeno de como máximo 160 ppm.

35 La cantidad de nitrógeno no unido que puede introducirse adicionalmente en la segunda etapa durante la nitruración del producto plano de acero se encuentra preferentemente en el intervalo de 180 a 350 ppm. Para que mediante las dos etapas de la nitruración puede introducirse una cantidad total de nitrógeno no unido en el acero de embalaje fabricado de acuerdo con la invención de hasta 500 ppm. De esta manera pueden conseguirse resistencias a la tracción de más de 650 MPa y hasta 1000 MPa, habiéndose establecido entre el contenido de nitrógeno no unido y la resistencia a la tracción una relación lineal y, por ejemplo, para resistencias a la tracción de aproximadamente 650 MPa es necesario un contenido de nitrógeno no unido de aproximadamente 200 ppm.

40 Para el recocido por recristalización del producto plano de acero laminado en frío este se calienta en el horno de recocido preferentemente hasta temperaturas de más de 600 °C y en particular de más de 620 °C. Mediante el recocido de recristalización se restablece la capacidad de conformación del producto plano de acero laminado en frío. A este respecto ha resultado ser preferente un calentamiento del producto plano de acero hasta una temperatura de 620 °C a 660 °C y de manera especialmente preferente de aproximadamente 640 °C.

45 En la nitruración del producto plano de acero en la segunda etapa, que se lleva a cabo en el horno de recocido, se usa preferentemente una pluralidad de boquillas rociadoras, con las que puede aplicarse un gas que contiene nitrógeno, tal como por ejemplo gas amoníaco, de manera uniforme sobre la superficie del producto plano de acero. En la fabricación de una banda de acero, que se conduce con una velocidad de banda de al menos 200 m/min a través del horno de recocido, se disponen las varias boquillas rociadoras, por ejemplo, transversalmente a la dirección de marcha de banda preferentemente a una distancia equidistante entre sí. De esta manera es posible una nitruración homogénea del producto plano de acero a lo largo de toda la superficie.

50 Mediante la detección de la concentración del gas que contiene nitrógeno introducido en el horno de recocido puede garantizarse que durante el paso de la banda de acero a través del horno de recocido se mantenga una atmósfera de nitrógeno constante en el horno de recocido. Esto permite una nitruración homogénea de la banda de acero a lo largo de su longitud.

55 Mediante ensayos comparativos pudo establecerse que mediante la nitruración del acero de embalaje fabricado de acuerdo con la invención no puede solo aumentarse su resistencia, sino que, adicionalmente, mediante el mayor contenido de nitrógeno no unido en el acero, puede observarse una conformabilidad mejorada. Esto se muestra en particular en los aceros de embalaje fabricados de acuerdo con la invención, que se recubren con una laca. En los

aceros de embalaje recubiertos con laca convencionalmente puede observarse después de un tratamiento térmico necesario para el secado al horno durante el lacado una reducción repentina del alargamiento de rotura del producto plano de acero con mayores resistencias. Este fenómeno no puede observarse en los productos planos de acero nitrurados fabricados de acuerdo con la invención. En este caso, también en el caso de resistencias muy altas de más de 650 MPa después de un tratamiento térmico durante el lacado (envejecimiento de laca) no se observa ninguna reducción del alargamiento de rotura. Esto puede explicarse posiblemente por que el alto contenido de nitrógeno no unido presente debido a la nitruración de dos etapas y la distribución muy homogénea del nitrógeno en el acero en primer lugar bloquea desplazamientos presentes y estos desplazamientos bloqueados por átomos de nitrógeno libres se desprenden durante una deformación del producto plano de acero repentinamente en gran número, en cuanto una tensión de tracción aplicada más allá de un valor límite. De esta manera, los muchos desplazamientos liberados por la deformación de un bloqueo de nitrógeno se trasladan en el acero, mediante lo cual se mejora la capacidad de conformación.

Estas y otras ventajas del acero de embalaje fabricado de acuerdo con la invención resultan del ejemplo de realización descrito en detalle a continuación con referencia a los dibujos adjuntos. Los dibujos muestran:

La Figura 1: representación esquemática de un horno de recocido, en el que se lleva a cabo la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención;

En un ejemplo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se genera en primer lugar en un convertidor y/o en un tratamiento en caldera posterior, una masa fundida de acero nitrurada, que presenta un contenido de nitrógeno libre, no unido (es decir, disuelto en el acero) de hasta 160 ppm. La composición de aleación del acero cumple a este respecto convenientemente los valores límite predeterminados por las normas para acero de embalaje (tal como se define por ejemplo en la norma ASTM A623-11 "Standard Specification for Tin Mill Products" o en "European Standard EN 10202"), con la excepción del valor límite superior para el contenido de nitrógeno (que en la norma EN10202 es de $N_{m\acute{a}x}=80$ ppm y en la norma ASTM 623 es de $N_{m\acute{a}x}=200$ ppm), que puede superarse debido a la nitruración en el procedimiento de acuerdo con la invención. El porcentaje de carbono del acero generado se encuentra a este respecto preferentemente en el intervalo de 10 a 1000 ppm y de manera especialmente preferente entre 100 y 900 ppm y por regla general entre 400 y 900 ppm.

Para generar la masa fundida de acero se carga el convertidor con chatarra y arrabio y la masa fundida se inyecta con gas oxígeno y gas nitrógeno, inyectándose el gas oxígeno (O₂) por arriba y gas nitrógeno (N₂) por medio de boquillas de fondo por abajo en el convertidor. De esta manera se ajusta un contenido de nitrógeno en la masa fundida de acero de 70 a 120 ppm, produciéndose una saturación. Durante la fabricación de la masa fundida de acero se detecta la composición y en particular el contenido de nitrógeno de la masa fundida. Si no se encontrara el análisis predeterminado (por ejemplo cuando el porcentaje de fósforo es demasiado alto), mediante una lanza de oxígeno se inyecta posteriormente gas oxígeno y a través de las boquillas de fondo gas argón (Ar). Dado que en el acero está presente a penas más carbono (C), no se genera sobrepresión y el nitrógeno del aire se incluye, mediante lo cual puede producirse una nitruración adicional.

En caso de que no se alcance aún la cantidad deseada de nitrógeno (disuelto) en la masa fundida de acero (que normalmente es de aproximadamente 120 ppm) mediante la inyección del gas nitrógeno, con el vaciado del convertidor (colada), puede añadirse adicionalmente también cianamida cálcica (Calcium Cianamid, CaCN₂) en el chorro de acero que sale del convertidor. La cianamida cálcica se añade a este respecto por ejemplo en forma de un granulado (5-20 mm).

A continuación, la caldera llega al primer lavado con argón, donde con una lanza refractaria, sumergida, con argón, se lava durante aproximadamente 3 minutos. Después de un análisis de control se lava dado el caso una segunda vez en un segundo lavado con argón durante aproximadamente 3 minutos. La caldera llega entonces a un tercer lavado con argón. Esta representa la última etapa antes de la colada. En caso de que el contenido de nitrógeno no se encuentre en el intervalo objetivo predeterminado, en el tercer lavado con argón puede agregarse mononitruro de manganeso (MnN), por ejemplo en forma de un alambre de polvo de MnN en una envuelta de acero). La cantidad de nitrógeno dado el caso ausente se convierte a este respecto en una cantidad necesaria de MnN (por ejemplo en una longitud necesaria del alambre de MnN), que se añade a la masa fundida. El MnN se añade hasta que el contenido objetivo de nitrógeno predeterminado o se alcanza un límite superior de Mn del acero.

Por último, la masa fundida se añade a un canal distribuidor para colar un desbaste a partir de la masa fundida de acero. Debido a fugas y a la entrada por difusión de nitrógeno del aire, el contenido de nitrógeno a este respecto puede aumentar aproximadamente 10 ppm. Un límite superior de la cantidad de nitrógeno disuelto en el desbaste de acero colado de aproximadamente 160 ppm no deberá superarse, porque en el caso de mayores contenidos en nitrógeno pueden formarse defectos en el desbaste tales como grietas o poros que llevan a una oxidación indeseada.

El desbaste colado a partir de la masa fundida de acero se lamina en caliente después y se enfría hasta temperatura ambiente. La banda en caliente generada presenta a este respecto grosores en el intervalo de 1 a 4 mm y se enrolla dado el caso formando un rollo (bobina). Para la fabricación de un acero de embalaje en forma de un producto plano

de acero en los grosores de chapa fina y extrafina habituales, la banda en caliente tiene que laminarse en frío, teniendo lugar una reducción de grosor en el intervalo del 50 hasta más del 90 %. Por chapa fina se entiende a este respecto una chapa con un grosor inferior a 3 mm y una chapa extrafina presenta un grosor inferior a 0,5 mm. Para llevar a cabo la laminación en frío se desenrolla del rollo la banda en caliente enrollada dado el caso como rollo, se decapa y se introduce en un dispositivo de laminación en frío, por ejemplo un tren de laminación en frío.

Para la reproducción de la estructura cristalina destruida en la laminación en frío del acero, la banda de acero laminada en frío tiene que recocerse por recristalización. Esto tiene lugar pasando la banda de acero laminada en frío por un horno de recocido continuo, en el que la banda de acero se calienta hasta temperaturas por encima del punto de recristalización del acero y en particular hasta temperaturas por encima de 600 °C. En el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar al mismo tiempo que el recocido por recristalización una nitruración adicional de la banda de acero en una segunda etapa. Esta se lleva a cabo en el horno de recocido, introduciéndose en el horno de recocido un gas que contiene nitrógeno, preferentemente amoniaco (NH₃).

En la Figura 1 se muestra esquemáticamente un horno de recocido continuo para llevar a cabo la recristalización y la segunda etapa de la nitruración. En esta están diseñadas distintas zonas que están dispuestas una tras otra en la dirección de la marcha (dirección de marcha de la banda V, en la Figura 1 de derecha a izquierda) de la banda de acero guiada a través del horno de recocido continuo. En una zona de caldeo 1 dispuesta en el lado de entrada del horno de recocido continuo se calienta la banda de acero S hasta temperaturas en el intervalo de 600 °C a 750 °C. Ha resultado especialmente favorable para la segunda etapa de la nitruración a este respecto un intervalo de temperatura de 620 °C a 700 °C y de manera especialmente preferente de 620 °C a 660 °C. Los mejores resultados se consiguieron a temperaturas de aproximadamente 640 °C. Estas temperaturas se encuentran por encima de la temperatura de recristalización del acero, por lo que en la zona de caldeo 1 la banda de acero S se recuece por recristalización.

A la zona de caldeo 1 le sigue una zona de parada 2, en la que la temperatura de la banda de acero S se mantiene en el intervalo de temperatura mencionado anteriormente. En la zona de parada 2 están dispuestas una tras otra varias cascadas 3a, 3b, 3c de boquillas rociadoras en dirección de marcha de la banda. Cada cascada 3a, 3b, 3c comprende a este respecto una pluralidad de boquillas 3, que están dispuestas transversalmente a la dirección de marcha de banda con una separación entre sí. Las boquillas 3 están acopladas con una conducción de alimentación de gas, a través de la que se cargan con un gas que contiene nitrógeno. El gas amoniaco ha resultado un gas especialmente adecuado para la segunda etapa de la nitruración. Este se gasifica a través de las boquillas 3 de las cascadas sobre las superficies de la banda de acero S que pasa, donde penetra en la zona próxima a la superficie de la banda de acero y allí se difunde de manera uniforme en la profundidad de la banda de acero. A lo largo del grosor de la banda de acero se forma una distribución de nitrógeno homogénea de manera uniforme, cuya distribución de concentración a lo largo del grosor de chapa en el caso de chapas de acero con un grosor inferior a 0,4 mm varía como máximo ± 10 ppm y regularmente solo ± 5 ppm alrededor del valor medio.

El diseño de las boquillas 3 usadas preferentemente de las cascadas se describe en la solicitud de patente alemana DE 102014106135 del 30/4/2014, cuyo contenido de divulgación se incluye a este respecto en el presente documento. En esta solicitud de patente se describe un equipo de boquilla para el tratamiento de un producto plano de acero, comprendiendo el equipo de boquilla un tubo exterior y un tubo interior dispuesto en el mismo con una abertura primaria para alimentar un gas que fluye a través del equipo de boquilla en el tubo exterior y el tubo exterior está dotado de una abertura secundaria, a través de la que puede salir el gas. La abertura primaria del tubo interior y la abertura secundaria del tubo exterior están dispuestas a este respecto desplazadas una respecto a otra. De esta manera se permite un flujo de gas muy homogéneo sobre la superficie del producto plano de acero. En el caso del uso de un equipo de boquilla de este tipo en el procedimiento de acuerdo con la invención puede conseguirse una gasificación homogénea de la superficie de la banda de acero en la zona de parada 2 del horno de recocido continuo con el gas que contiene nitrógeno (amoniaco), mediante lo cual a través de la superficie de la banda de acero, en particular a través de su anchura, puede conseguirse una introducción por difusión homogénea de nitrógeno y con ello la formación de una capa de superficie homogénea, enriquecida en nitrógeno y endurecida.

El procedimiento de la carga directa de la banda de acero (gasificación) con un gas que contiene nitrógeno por medio de boquillas tiene a este respecto dos ventajas esenciales: por un lado se necesita una baja concentración de nitrógeno (concentración de NH₃) en el gas protector, lo que lleva a un bajo consumo de gas que contiene nitrógeno (por ejemplo consumo de NH₃). Por otro lado, mediante un tiempo de acción muy corto no tiene lugar la formación de una capa de nitruro. A continuación de la gasificación con un gas que contiene nitrógeno (por ejemplo tratamiento con NH₃) se recuece la banda de acero aún más (convenientemente más de 5 segundos) a temperaturas invariables, antes de enfriarse. De esta manera se produce una homogeneización de la distribución de nitrógeno a lo largo de la sección transversal de la banda de acero y, en consecuencia, propiedades de conformación mejoradas. En particular, con ello puede evitarse una caída de dilatación por el envejecimiento de la laca (véase página 6, líneas 14 - 20).

Para garantizar también a lo largo de la longitud de la banda de acero S una formación lo más homogénea posible de una capa de superficie rica en nitrógeno, durante la realización de la banda de acero S, a través de la zona de parada 2 del horno de recocido continuo, ha de mantenerse una atmósfera que contiene nitrógeno con una

concentración de equilibrio de nitrógeno lo más constante posible. Para garantizar esto, en la zona de las cascadas 3a, 3b, 3c con las boquillas 3 se detecta la concentración de nitrógeno formada. En el caso del uso de amoníaco como gas que contiene nitrógeno, se mide para ello la concentración de amoníaco formada en la zona de parada 2 por la gasificación con amoníaco. Para ello está previsto un sensor de concentración dispuesto fuera del horno de recocido continuo, en el que puede tratarse por ejemplo de un sensor de espectroscopía láser. A este se alimenta una muestra de gas extraída de la zona de parada 2, para detectar la concentración de amoníaco y a partir de esto la concentración de nitrógeno de la atmósfera de gas en la zona de parada 2. La muestra de gas se extrae por ejemplo en el sitio marcado en la Figura 1 con el número de referencia 4. La concentración de nitrógeno detectada por el sensor de concentración en la atmósfera de gas de la zona de parada 2 se alimenta a un equipo de control y se usa por este para mantener la cantidad del gas (amoníaco) que contiene nitrógeno pulverizado a través de las boquillas 3 en la zona de parada 2 constante a un valor objetivo predeterminado.

Han resultado especialmente convenientes en el caso del uso de amoníaco como gas que contiene nitrógeno valores objetivo para la concentración de equilibrio del amoníaco en el intervalo del 0,05 al 1,5 % y preferentemente inferiores al 1 %, en particular inferiores al 0,2 %. Preferentemente, la concentración de equilibrio del amoníaco se encuentra en el intervalo del 0,1 al 1,0 % y de manera especialmente preferente entre el 0,1 y el 0,2 %.

Para evitar procesos de oxidación en la superficie de la banda de acero S se introduce convenientemente en la zona de parada 2, junto al gas que contiene nitrógeno (amoníaco) también un gas inerte en el horno de recocido. A este respecto, puede tratarse por ejemplo de gas nitrógeno o/o gas hidrógeno. Preferentemente se usa una mezcla de aproximadamente el 95 % en volumen de gas nitrógeno y aproximadamente el 5 % en volumen de gas hidrógeno.

A la zona de parada 2 le siguen en la dirección de marcha de banda V varias zonas 5, 6, teniendo lugar en una primera zona de enfriamiento 5 en primer lugar un enfriamiento más rápido de la banda de acero S y en una zona de enfriamiento posterior 6 un enfriamiento más lento.

Después del enfriamiento en las zonas de enfriamiento 5 y 6, la banda de acero S abandona el horno de recocido continuo y se lamina posteriormente en seco (laminación de acabado), para conferir a la banda las propiedades de conformación necesarias para la fabricación de embalajes. El grado de laminación posterior varía en función del fin de uso del acero de embalaje entre el 0,4 y el 2 %. En caso necesario, la banda de acero también puede laminarse posteriormente en húmedo, para generar una reducción de espesor adicional de hasta el 43 % (banda de acero doblemente reducida, "double reduced DR"). A continuación se suministra la banda de acero S dado el caso a una instalación de recubrimiento, en la que la superficie de la banda de acero para aumentar la resistencia a la corrosión se dota por ejemplo por electrolisis con un recubrimiento de estaño o uno de cromo/dióxido de cromo (ECCS) o un lacado. Se ha mostrado que aceros de embalaje fabricados con el procedimiento de acuerdo con la invención, también con respecto a su resistencia a la corrosión, presentan mejores propiedades que los productos planos de acero conocidos.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden fabricarse bandas de acero nitruradas, que se caracterizan por una resistencia muy alta de más de 600 MPa con, al mismo tiempo, un alargamiento de rotura adecuado de más del 5 % y propiedades de conformación adecuadas. La resistencia elevada debida a la nitruración de dos etapas y el alargamiento de rotura son a este respecto muy homogéneos a lo largo de la sección transversal de la banda de acero, en concreto tanto en como transversalmente a la dirección de laminación de la banda de acero laminada en frío. Esto resulta de la incorporación muy homogénea de nitrógeno no unido en el acero, en particular en la segunda etapa de la nitruración. Análisis de fusión en productos planos de acero fabricados de acuerdo con la invención han mostrado asimismo que la concentración de nitrógeno incorporada por la nitruración a lo largo del grosor del producto plano de acero varía en cualquier caso en las chapas extrafinas solo en una banda estrecha de como máximo ± 10 ppm y regularmente solo ± 5 ppm alrededor de la concentración media.

El recocido de recristalización y la segunda etapa de la nitruración puede llevarse a cabo en su lugar en un horno de recocido continuo también en un horno de recocido de campana. Para ello, la banda de acero S laminada en frío y enrollada como rollo se introduce en un horno de recocido de campana y allí se recuece bajo atmósfera de gas protector a las temperaturas de recocido de más de 520 °C necesarias para recocer por recristalización. Para también en el horno de recocido de campana poder llevar a cabo, al mismo tiempo que el recocido por recristalización, la segunda etapa de la nitruración, el recocido en campana tiene lugar en el procedimiento de "bobina abierta" (open-coil). A este respecto, entre las capas de la banda de acero enrollada formando un rollo se colocan distanciadores, para mantener accesible la superficie de la banda de acero para la introducción por difusión de nitrógeno.

En la siguiente tabla están expuestos ejemplos de realización preferidos de productos planos de acero fabricados de acuerdo con la invención en distintas variantes (en cada caso designados con "variante") y para distintos casos de aplicación para la fabricación de embalajes o partes de los mismos (tapa con tira para apertura rápida para una lata o cierres giratorios profundos) y se comparan con productos planos de acero generados convencionalmente (sin nitruración de dos etapas, designados en cada caso con "convencional") con análisis de acero igual o similar (constituyentes de aleación).

Tabla 1

Ejemplo de realización de un acero de embalaje para la fabricación de tapas con tira para apertura rápida completa (calidad estándar con C = 600 - 900 ppm, N = 80-140 ppm)

			Convencional Nitruración de una etapa de la masa fundida de acero	Variante 1 Nitruración de dos etapas de acuerdo con la invención
Análisis químico	C	[ppm]	740	750
	N	[ppm]	122	187
	Mn	[ppm]	3100	3100
	A1	[ppm]	150	150
	Si	[ppm]	90	110
	Cr	[ppm]	290	270
	Ni	[ppm]	130	120
	Cu	[ppm]	130	70
	P	[ppm]	140	150
	s	[ppm]	50	40
Banda en caliente	Grosor	[mm]	2,0	2,0
	T _{laminación final}	[°C]	861	854
	T _{devanado}	[°C]	571	570
Banda en frío	T _{recocido}	[°C]	670	640
	Grado de laminación posterior	[%]	8	11
	Grosor final	[mm]	0.160	0.160
Valores característicos	Límite elástico (R _{eh}) (200 °C, 20 min)	[MPa]	560	640
	Resistencia a la tracción (200 °C, 20 min)	[MPa]	540	644
	Altura de punta (β=1,8, Vaso=33 mm)	[mm]	-	-
	Alargamiento de rotura	[%]	4,2	8,5

Tabla 2

Ejemplo de realización de un acero de embalaje para la producción de cierres gítratorios profundos (calidad estándar con C = 10 - 40 ppm, N < 40 ppm)		Convencional 1	Convencional 2	Variante 1 Nitruración de dos etapas de acuerdo con la invención	Variante 2 Nitruración de dos etapas de acuerdo con la invención	Variante 3 Nitruración de dos etapas de acuerdo con la invención
Análisis químico	C	[ppm]	23	25	28	17
	N	[ppm]	15	30	110	180
	Mn	[ppm]	2100	2100	2200	2300
	Al	[ppm]	20	20	20	10
	Si	[ppm]	220	200	190	230
	Cr	[ppm]	250	210	200	210
	Ni	[ppm]	130	110	110	120
	Cu	[ppm]	80	60	70	70
	P	[ppm]	100	90	80	70
	S	[ppm]	70	70	60	80
Banda en caliente	Grosor	[mm]	2,5	2,5	2,5	2,5
	T laminación final	[°C]	870	877	880	862
	T devanado	[°C]	631	621	620	618
	T recocido	[°C]	690	690	690	690
Banda en frío	Grado de laminación posterior	[%]	40	40	40	32
	Grosor final	[mm]	0,140	0,154	0,140	0,140
Valores característicos	Límite elástico (R _{eh}) (200 °C, 20 min)	[MPa]	633	598	680	690
	Resistencia a la tracción (200 °C, 20 min)	[MPa]	633	599	680	690
	Altura de punta (β=1,8, Vaso=33 mm)	[mm]	0,70	0,75	0,65	0,68
	Alargamiento de rotura	[%]	0,35	1,59	1,01	1,89

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un acero de embalaje nitrurado con un contenido de carbono con respecto al peso de 10 a 1000 ppm y un contenido con respecto al peso de nitrógeno no unido, disuelto en el acero nitrógeno, de más de 100 ppm, **caracterizado por** las siguientes etapas:
- 5 a) nitrurar una masa fundida de acero hasta un contenido de nitrógeno con respecto al peso de como máximo 160 ppm mediante introducción en la masa fundida de acero de un gas que contiene nitrógeno y/o de un sólido que contiene nitrógeno;
- 10 b) colar un desbaste de la masa fundida de acero y laminar en caliente el desbaste para dar una banda en caliente;
- c) laminar en frío la banda en caliente para dar un producto plano de acero;
- 15 d) recocer por recristalización el producto plano de acero laminado en frío en un horno de recocido, en particular un horno de recocido continuo, en donde en el horno de recocido se introduce un gas que contiene nitrógeno y se dirige al producto plano de acero para aumentar la cantidad de nitrógeno no unido en el producto plano de acero a través del contenido de nitrógeno ya contenido en la masa fundida de acero.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la etapa a) la nitruración de la masa fundida de acero tiene lugar mediante introducción de gas nitrógeno (N_2) y/o cianamida cálcica ($CaCN_2$) y/o mononitruro de manganeso (MnN) en la masa fundida de acero.
- 20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** en la etapa d) se introduce gas amoniacado (NH_3) en el horno de recocido.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** en el horno de recocido, por medio de una o varias boquillas rociadoras, se dirige el gas amoniacado (NH_3) al producto plano de acero.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizado por que** mediante la introducción del gas amoniacado (NH_3) se ajusta en el horno de recocido un equilibrio de amoniacado con una concentración en el intervalo del 0,05 al 1,5 % en volumen.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado por que** la concentración de equilibrio de amoniacado que se ajusta en el horno de recocido mediante la introducción del gas amoniacado (NH_3) se detecta con un sensor de amoniacado.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el valor de medición detectado de la concentración de equilibrio de amoniacado se usa para una regulación de la cantidad de gas amoniacado introducida por unidad de tiempo en el horno de recocido.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizado por que** en el horno de recocido, junto a gas amoniacado (NH_3), se introduce también un gas inerte, en particular gas nitrógeno (N_2) y/o gas hidrógeno (H_2), preferentemente una mezcla del 95 % en volumen de gas nitrógeno (N_2) y el 5 % en volumen de gas hidrógeno (H_2).
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el porcentaje en peso de nitrógeno no unido después de la nitruración del producto plano de acero laminado en frío en el horno de recocido se encuentra entre 100 y 500 ppm, preferentemente entre 200 y 350 ppm.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el recocido de recristalización del producto plano de acero laminado en frío en la etapa d) se realiza haciendo pasar el producto plano de acero a través de un horno de recocido continuo, calentando el producto plano de acero hasta temperaturas de más de 600 °C y preferentemente hasta una temperatura de 620 °C a 660 °C.
- 55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el contenido de carbono del acero, con respecto al peso, se encuentra entre 100 y 1000 ppm y preferentemente entre 500 y 900 ppm.
- 60 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el grosor del producto plano de acero asciende a menos de 0,5 mm y la distribución de concentración del nitrógeno no unido a lo largo del grosor del producto plano de acero varía menos de ± 10 ppm alrededor del valor medio del contenido de nitrógeno con respecto a la masa.
- 65 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** la distribución de concentración del nitrógeno no unido a lo largo del grosor del producto plano de acero varía menos de ± 5 ppm alrededor del valor medio del contenido de nitrógeno con respecto a la masa.
14. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** la resistencia a la tracción del acero de embalaje fabricado con el procedimiento asciende a más de 600 MPa.

15. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el valor medio del contenido de nitrógeno de nitrógeno no unido con respecto a la masa asciende a más de 150 ppm.

