(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 806 523**

(51) Int. CI.:

C21D 8/02 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2015 PCT/EP2015/067835**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016 WO16078784**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2015 E 15747457 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3221477**

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

(30) Prioridad:

19.11.2014 DE 102014116929

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MASSICOT, BLAISE;
KÖHL, MANUEL;
KAUP, BURKHARD;
SAUER, REINER;
KLEMMER, RICARDA y
KIEWITZ, CHRYSANTHUS

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un acero de embalaje nitrurado con las características de la reivindicación 1 así como a un acero de embalaje fabricado con el procedimiento en forma de un producto plano de acero laminado en frío con las características de la reivindicación 15.

Por el estado de la técnica se conoce aumentar la resistencia de aceros mediante la introducción de nitrógeno no unido, disuelto en el acero. La introducción de nitrógeno no unido en el acero se denomina nitruración o nitración o nitrogenación y representa un procedimiento conocido para templar acero y productos de acero.

También nitrurar productos planos de acero tal como chapas de acero o bandas de acero, que están previstos para la fabricación de embalajes (en adelante denominados como 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 por aluminio, colado de manera continua y mediante nitruración tiene 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) presentando una cantidad de nitrógeno no unido de al menos 5 ppm. La composición química de la chapa de acero divulgada allí corresponde con respecto al contenido de carbono y manganeso a los aceros blandos usuales 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 de estricción en el intervalo de 350 - 550 N/mm^2. Para la cantidad de nitrógeno no unido, disuelto en el acero, se indica a este respecto un valor máximo de 100 ppm y se justifica con ello que la chapa de acero en el caso de un mayor contenido de nitrógeno no unido ya no pueda laminarse en frío debido al aumento de resistencia asociado con ello y, por lo tanto, no es adecuado para el uso previsto como acero de embalaje laminado en frío.

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

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 producir chapas de acero con un contenido aún mayor de nitrógeno no unido en el acero, para conseguir con ello resistencias a la tracción por encima de 600 MPa. De este modo, en el documento EP 1 342 798 B1 y el documento DE 1 433 690 A1 se describen por ejemplo aceros nitrurados con un contenido de nitrógeno de hasta 250 ppm o hasta 400 ppm. No obstante, en la práctica no se pueden realizar contenidos tan altos de nitrógeno no unido en el acero.

La nitruración de un acero puede introducirse en el procedimiento de fabricación del acero mediante introducción de nitrógeno en la masa fundida de acero, por ejemplo mediante soplado 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 de 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 difusión de nitrógeno en la superficie de chapa de acero, lo que puede tener lugar, por ejemplo, mediante nitruración de gas en una atmósfera de amoniaco con ligera sobrepresión, mediante nitruración de baño en baños de sal que contienen nitrógeno o mediante nitruración por plasma. Mediante 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 se introduce hasta una profundidad determinada en la matriz de acero (ferrítica).

Por el documento WO2005/056841 A1, se conoce un procedimiento para la fabricación de una chapa de acero para recipientes, en el que, durante el recocido de la chapa de acero en un horno de recocido, una capa cercana a la superficie con un grosor de capa de 1/8 del grosor de capa total de como máximo 0,4 mm se nitrura con un primer contenido de nitrógeno superior de hasta el 2 % en peso y una capa subyacente con un grosor de capa de 1/4 del grosor de capa total con un contenido de nitrógeno 10 ppm menor con respecto al contenido de nitrógeno superior mediante introducción de gas amoniaco en el horno de recocido, enfriándose la chapa de acero recocida en el horno de recocido a continuación de 550 °C a 300 °C a velocidades de enfriamiento de más de 10 °C/s.

Por el documento JP 53 127 333-A se conoce un procedimiento para la fabricación de una chapa de acero galvanizada,

sin brillo, en el que la chapa de acero se conduce en primer lugar a través de un horno de recocido con una atmósfera de gas específica, antes que tenga lugar un recubrimiento galvánico de la chapa de acero. Para conseguir una atmósfera de gas específica, se conduce una mezcla de gas por medio de boquillas al horno de recocido.

El documento EP 2578718 A1 y el documento EP 2762601 A1 divulgan asimismo chapas de acero galvanizadas.

Por el documento JP 11-315 343-A se conoce una chapa de acero para la fabricación de cuerpos de lata soldados así como un procedimiento para la fabricación de la chapa de acero, presentando la chapa de acero un contenido de carbono del 0,06 % en peso o menos y un contenido de nitrógeno del 0,005 al 0,015 % en peso, y teniendo lugar en el procedimiento un recocido continuo de la chapa de acero en una atmósfera de gas NHX.

El documento WO2013/092170A1 divulga un procedimiento para la fabricación de un acero de embalaje con una estructura multifásica.

El objetivo de la invención consiste en presentar un producto plano de acero (chapa de acero o banda de acero) para la fabricación de embalajes, que presenta la mayor resistencia posible con, al mismo tiempo, buen alargamiento de rotura y buenas propiedades de conformación. En particular, se proporcionará un acero de embalaje con resistencias de al menos 600 MPa con un alargamiento de rotura de al menos el 5 %. El acero de embalaje de alta resistencia tiene que presentar a este respecto una conformabilidad suficiente para el fin de uso previsto como acero de embalaje, por ejemplo en procedimientos de embutición profunda o estiraje, para que a partir del producto plano de acero puedan producirse según lo previsto embalajes, tales como latas de conservas o de bebidas. El acero de embalaje que se encuentra como producto plano de acero presentará a este respecto los grosores habituales en la zona de chapa fina y extra fina, que habitualmente se encuentran en el intervalo de 0,1 a 0,5 mm (chapa lámina extra fina) o de 0,5 a 3 mm (chapa fina) y se generan mediante laminación en frío.

Estos objetivos se consiguen con un procedimiento con las características de la reivindicación 1 y con un acero de embalaje nitrurado en forma de un producto plano de acero con las características de la reivindicación 15. Formas de realización preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención y del acero de embalaje se muestran en las reivindicaciones dependientes.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención, un acero de embalaje nitrurado con un contenido de carbono de 400 a 1200 ppm y una cantidad de nitrógeno no unido, disuelto en el acero, de más de 100 ppm y preferentemente de más de 150 ppm y de manera especialmente preferente de más de 210 ppm, laminándose en frío en primer lugar un producto de acero laminado en caliente y dado el caso ya nitrurado para dar un producto plano de acero, el producto plano de acero laminado en frío se recuece después con recristalización en un horno de recocido, introduciéndose un gas que contiene nitrógeno en el horno de recocido y dirigiéndose al producto plano de acero, para introducir nitrógeno no unido en el producto plano de acero en una cantidad correspondiente a una concentración de más de 100 ppm o para aumentar la cantidad de nitrógeno no unido en el producto plano de acero hasta una concentración de más de 100 ppm. Inmediatamente después del recocido, el producto plano de acero se enfría a una velocidad de enfriamiento de al menos 100 K/s. Mediante este control de procedimiento, por un lado, se forma una estructura multifásica en el producto plano de acero, que comprende ferrita y al menos uno de los componentes estructurales martensita, bainita, troostita/perlita y/o austenita residual. Productos de acero con una estructura de este tipo presentan una mayor resistencia en comparación con los aceros monofásicos. Por otro lado, mediante la nitruración del producto plano de acero durante el recocido de recristalización, la concentración de nitrógeno en el acero aumenta a intervalos de valores (de más de 100 ppm), que provocan asimismo un aumento de resistencia.

Se ha demostrado que para la formación de una estructura multifásica, el contenido de carbono del acero ascenderá al menos al 0,04 % en peso. El límite superior del contenido de carbono es, por un lado, debido a los límites superiores requeridos por las normas para el acero de embalaje de aproximadamente el 0,12 % en peso, (tal como se define en la norma ASTM A623-11) y, por otro lado, tecnológicamente determinado por la capacidad de laminación en frío, pudiendo laminarse en frío solo con gran dificultad según la experiencia producto de acero laminado en caliente con más del 0,12 % en peso de contenido de carbono.

La nitruración del acero puede tener lugar a este respecto convenientemente en dos pasos. En un primer paso, se nitrura una masa fundida de acero hasta un contenido de nitrógeno de como máximo 160 ppm, alimentándose a la masa fundida de acero nitrógeno, por ejemplo en forma de un gas que contiene nitrógeno y/o un sólido que contiene nitrógeno. A partir de la masa fundida de acero nitrurada de este modo se cuela un desbaste y se lamina en caliente para dar una banda caliente. La banda caliente se decapa a continuación si es necesario (después de enfriar hasta temperatura ambiente) 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 con recristalización en el horno de recocido. En el horno de recocido se lleva a cabo a este respecto el segundo paso de la nitruración, introduciéndose un gas que contiene nitrógeno en el horno de recocido y dirigiéndose al producto plano de acero, para aumentar aún más la cantidad de nitrógeno no unido en el acero más allá de la cantidad de nitrógeno ya introducida en la masa fundida de acero en el primer paso de nitruración.

Mediante la nitruración en dos pasos del acero de embalaje se garantiza que la banda caliente pueda laminarse en

frío con los dispositivos de laminación en frío (laminadores) usados habitualmente para la fabricación de aceros de embalaje para dar un producto plano de acero, en particular para dar una banda de acero. Esto se hace posible por que en el primer paso de la nitruración se introduce un contenido de nitrógeno no unido de como máximo 160 ppm en la masa fundida de acero. La banda caliente generada a partir de la masa fundida de acero nitrurada mediante laminación en caliente permanece laminable en frío con estos contenidos de nitrógeno, de modo a partir de la banda caliente puede producirse mediante laminación en frío una lámina fina o extra fina en los grosores habituales para fines de embalaje. Contenidos de nitrógeno mayores en la masa fundida de acero también conducen 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 consigue durante la laminación en frío y en el segundo paso de la nitruración del producto plano de acero durante su recocido de recristalización. Con ello pueden producirse productos planos de acero, en particular bandas de acero, con grosores en la zona de chapa fina y extra fina, en particular en el intervalo de 0,1 a 0,5 mm, 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 sufrir una limitación en las propiedades de conformación.

En ejemplos de realización preferidos del procedimiento de acuerdo con la invención, la nitruración de la masa fundida de acero tiene lugar en el primer paso mediante introducción de gas nitrógeno (N_2) y/o cal nitrogenada ($CaCN_2$) y/o nitruro de manganeso (MnN) en la masa fundida de acero.

La nitruración del producto plano de acero en el segundo paso tiene lugar preferentemente mediante introducción de gas amoniaco (NH_3) en el horno de recocido, en el que el producto plano de acero se recuece con recristalización. Convenientemente, se gasifica el gas amoniaco a este respecto a la superficie del producto plano de acero por medio de boquillas de pulverización. La cantidad de gas amoniaco que se introduce en el horno de recocido se ajusta preferentemente de modo que en el horno de recocido se ajusta un equilibrio de amoniaco con una concentración de amoniaco en el intervalo del 0,05 al 15 % (en % en peso, con respecto a la atmósfera de gas en el horno de recocido). La concentración de amoniaco en el horno de recocido necesaria para una nitruración efectiva depende a este respecto de la temperatura en el horno de recocido. A temperaturas ideales en el intervalo de 600 a 650 °C, son suficiente ya concentraciones de amoniaco en el intervalo del 0,05 al 1,5 % en peso para almacenar las cantidades deseadas de nitrógeno no unido (intersticial) en el producto plano de acero durante la nitruración. A temperaturas más altas, en particular de 700 °C, la concentración de amoniaco en el horno de recocido tiene que seleccionarse correspondientemente más alta (hasta el 15 % en peso), para almacenar nitrógeno en cantidades significativas en el producto plano de acero. La concentración de amoniaco en el horno de recocido se detecta preferentemente por medio de un sensor de amoniaco, y el valor de medición de la concentración de equilibrio de amoniaco se usa para regular la cantidad de gas amoniaco introducido en el horno de recocido por unidad de tiempo. Como resultado, se puede garantizar una concentración constante de gas amoniaco en el horno de recocido y, por lo tanto, una nitruración de nitrógeno homogénea del producto plano de acero con una calidad constante durante el tiempo de producción de una banda de acero y una concentración homogénea de nitrógeno a lo largo de la banda de acero.

Para evitar procesos de oxidación, durante el recocido de recristalización en el horno de recocido, además del gas amoniaco, que se usa para nitrurar, se introduce también otro 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 5% en peso de gas hidrógeno. El horno de recocido también actúa como una cámara inerte cerrada. La banda de acero que pasa a través del horno de recocido, por lo tanto, no entra en contacto con un entorno oxidante y, en particular, no con el oxígeno del aire durante el recocido de recristalización y la nitruración hasta el enfriamiento, por lo que puede evitarse una formación de capas de óxido en la superficie de la banda de acero.

La cantidad total de nitrógeno no unido introducida mediante la nitruración de dos pasos 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 210 y 350 ppm. A este respecto, en el caso de una nitruración de dos pasos en el primer paso 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 a este respecto que se generen defectos en el desbaste generado a partir de la masa fundida de acero, por ejemplo en forma de poros y grietas, que pueden oxidarse por el oxígeno del aire. Además, la banda caliente generada a partir del desbaste puede laminarse en frío con un contenido de nitrógeno de como máximo 160 ppm. Como alternativa a esto, la nitruración puede tener lugar también en un solo paso, teniendo lugar entonces solo una nitruración del producto plano de acero laminado en frío mediante carga con un gas que contiene nitrógeno en el horno continuo durante el recocido de recristalización.

La cantidad de nitrógeno no unido que puede introducirse (dado el caso adicionalmente) (dado el caso, como segundo paso) durante la nitruración del producto plano de acero en el horno de recocido mediante carga con un gas que contiene nitrógeno se encuentra en el intervalo de 100 a 350 ppm. Cuando se usan los dos pasos de nitruración, puede introducirse con ello una cantidad total de nitrógeno no unido en el acero de embalaje fabricado de acuerdo con la invención, de preferentemente más de 150 ppm y de manera especialmente preferente de más de 210 ppm y hasta 500 ppm. Con ello pueden conseguirse resistencias a la tracción de más de 650 MPa y hasta 1000 MPa, habiéndose establecido una relación lineal entre el contenido de nitrógeno no unido y la resistencia a la tracción y, por ejemplo, una resistencia a la tracción de aproximadamente 650 MPa requiere un contenido de nitrógeno no unido de

aproximadamente 210 ppm.

Para aumentar la resistencia del producto plano de acero laminado en frío, de la nitruración, también contribuye la estructura multifásica del acero generada mediante el tratamiento térmico de acuerdo con la invención. Para formar una estructura multifásica, el producto plano de acero laminado en frío se calienta en una etapa de calentamiento a temperaturas por encima de la temperatura Ac1 (que por regla general es de aproximadamente 723 °C para la composición de aleación usada del acero utilizado) durante el recocido de recristalización. Se ha mostrado que para formar una estructura multifásica, es necesario calentar el producto plano de acero al menos brevemente a una temperatura superior a la temperatura Ac1. El calentamiento puede tener lugar a este respecto o bien mediante radiación térmica en el horno de recocido o bien de manera inductiva o conductiva, por lo que pueden alcanzarse velocidades de calentamiento muy altas de más de 500 K/s mediante calentamiento inductivo o conductivo. Cuando el producto plano de acero laminado en frío se calienta, se mantiene a temperaturas superiores a la temperatura de recristalización durante un periodo de calentamiento suficientemente largo para recocer con recristalización el producto plano de acero, mediante lo cual se restaura la conformabilidad del producto plano de acero laminado en frío. Después (al menos brevemente) de calentar a temperaturas superiores a la temperatura de Ac1, el producto plano de acero se enfría rápidamente, debiendo mantenerse una velocidad de enfriamiento de al menos 100 K/s y preferentemente más de 150 K/s, para formar una estructura multifásica en el acero.

Para garantizar condiciones térmicas óptimas en el horno de recocido para recristalizar el recocido y la formación de una estructura multifásica, así como para nitrurar, el producto plano de acero en el horno de recocido se somete ventajosamente a un ciclo de recocido con perfiles de temperatura predeterminados. En un primer ejemplo de realización para un ciclo de recocido de este tipo, el producto plano de acero laminado en frío en un horno de recocido continuo (por radiación térmica) se calienta en una primera etapa de calentamiento en primer lugar desde la temperatura ambiente con una velocidad de calentamiento de convenientemente 15 a 25 K/s y en particular de 20 K/s hasta una temperatura de mantenimiento por encima de la temperatura de recristalización pero aún por debajo de la temperatura Ac1 y en particular en el intervalo de 600 °C a 650 °C, y entonces durante un periodo de mantenimiento se mantiene a esta temperatura de mantenimiento (T_h). Durante el periodo de mantenimiento, que se encuentra convenientemente en el intervalo de 80 a 150 segundos y, por ejemplo, aproximadamente de 100 a 110 segundos, producto plano de acero a la temperatura de mantenimiento (T_h) para la nitruración se carga con el gas que contiene nitrógeno. Convenientemente, la temperatura de mantenimiento (T_h) se selecciona a este respecto de modo que puede garantizarse un almacenamiento lo más eficiente posible de nitrógeno en el producto plano de acero, Se ha demostrado que este es el caso en particular en el intervalo de temperatura entre 600 °C y 650 °C. La concentración de amoniaco en el horno de recocido puede ajustarse a este respecto a valores bajos en el intervalo del 0,05 al 1,5 % en peso.

Inmediatamente después de la nitruración en el horno de recocido, el producto plano de acero se calienta en una segunda etapa de calentamiento hasta una temperatura de recocido (T_g) por encima de la temperatura Ac1 y preferentemente entre 740 °C ≤ T_g ≤ 760 °C y a continuación se enfría con una velocidad de enfriamiento de más de 100 K/s. La velocidad de calentamiento en la segunda etapa de calentamiento asciende a este respecto preferentemente a más de 100 K/s y de manera especialmente preferente más de 500 K/s, en donde el calentamiento en la segunda etapa de calentamiento para conseguir tales altas velocidades de calentamiento tiene lugar a este respecto convenientemente de manera inductiva o conductiva. Se pueden lograr velocidades de calentamiento de más de 1000 K/s usando calentamiento inductivo o conductivo.

El enfriamiento con la velocidad de enfriamiento preferida de más de 100 K/s se puede llevar a cabo mediante una corriente de gas frío (preferentemente un gas inerte como hidrógeno o nitrógeno) o introduciendo el producto plano de acero en un líquido de enfriamiento (por ejemplo, un tanque de agua), enfriándose el producto plano de acero preferentemente hasta temperatura ambiente.

En un segundo ejemplo de realización para un ciclo de recocido, el producto plano de acero laminado en frío se calienta en un horno de recocido continuo (mediante radiación térmica) en una (única) etapa de calentamiento en primer lugar desde la temperatura ambiente con una velocidad de calentamiento de convenientemente más de 15 K/s hasta una temperatura de mantenimiento (T_h) por encima de la temperatura Ac1 y en particular en el intervalo de 740 °C a 760 °C y en una etapa de mantenimiento posterior se mantiene durante un tiempo de mantenimiento a esta temperatura de mantenimiento (T_h), en el que el producto plano de acero laminado en frío durante la etapa de calentamiento y/o durante la etapa de mantenimiento se carga con el gas que contiene nitrógeno. Preferentemente, el producto plano de acero, durante la etapa de calentamiento se carga con el gas que contiene nitrógeno, dado que se ha mostrado que la nitruración es más eficiente a temperaturas por debajo de aproximadamente 700 °C y en particular en el intervalo de temperatura de 600 °C a 660 °C. El tiempo de mantenimiento, durante el que el producto plano de acero se mantiene a temperaturas por encima de la temperatura Ac1, se encuentra a este respecto convenientemente en el intervalo de 80 a 150 segundos y, por ejemplo, aproximadamente 100 - 110 segundos.

Para la nitruración del producto plano de acero en el horno de recocido se usa preferentemente una pluralidad de boquillas de pulverización, con las que puede aplicarse un gas que contiene nitrógeno, tal como, por ejemplo, gas amoniaco, uniformemente sobre la superficie del producto plano de acero que pasa a través del horno de recocido. Durante la fabricación de una banda de acero, que pasa a través del horno de recocido a una velocidad de banda de

al menos 200 m/min, la pluralidad de boquillas de pulverización se disponen, por ejemplo, transversalmente a la dirección de marcha de banda y preferentemente a una distancia equidistante entre sí. Con ello es posible una nitruración homogénea del producto plano de acero a lo largo de toda la superficie.

Al detectar la concentración del gas que contiene nitrógeno introducido en el horno de recocido, se puede asegurar que se mantenga una atmósfera de nitrógeno constante en el horno de recocido a medida que la banda de acero pasa a través del horno de recocido. Esto permite una nitruración homogénea de la banda de acero a lo largo de toda su longitud.

Ensayos comparativos han demostrado que al nitrurar el acero de embalaje fabricado de acuerdo con la invención, no solo se puede aumentar su resistencia, sino que el mayor contenido de nitrógeno no unido en el acero también da como resultado adicionalmente una conformabilidad mejorada. Esto se muestra en particular en el caso de aceros de embalaje fabricados de acuerdo con la invención, que se recubren con una laca. En el caso de los aceros de embalaje recubiertos con pintura convencionales, se puede observar una reducción repentina en el alargamiento de rotura del producto plano de acero con mayores resistencias después de un tratamiento térmico requerido para hornear en el recubrimiento. Este fenómeno no puede observarse en los productos planos de acero nitrurados fabricados de acuerdo con la invención. En este caso no se observa reducción del alargamiento de rotura, incluso a muy altas resistencias de más de 650 MPa después del tratamiento térmico durante el lacado (envejecimiento de laca). Esto puede explicarse posiblemente por que el alto contenido de nitrógeno no unido presente debido a la nitruración de dos pasos y la distribución muy homogénea del nitrógeno en primer lugar bloquea los desplazamientos presentes en el acero, y estos desplazamientos bloqueados por átomos de nitrógeno libres se liberan repentinamente en grandes cantidades cuando el producto plano de acero se deforma, en cuanto una tensión de tracción aplicada aumenta más allá de un valor límite. Con ello pueden desplazarse los muchos desplazamientos liberados por la deformación de un bloqueo de nitrógeno en el acero, mediante lo cual se mejora la conformabilidad.

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 primer ejemplo de realización de un horno de recocido, en el que la nitruración y el recocido de recristalización de un producto plano de acero se lleva a cabo de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención;

la Figura 2: representación esquemática de un segundo ejemplo de realización de un horno de recocido, en el que la nitruración y el recocido de recristalización de un producto plano de acero se lleva a cabo de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención;

la Figura 3: representación gráfica del perfil de temperatura temporal de ciclos de recocido llevados a cabo en el horno de recocido de la figura 1 al llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

En un primer ejemplo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, como producto de partida se usa un producto de acero fabricado en colada continua y laminado en caliente con un grosor en el intervalo de 2 a 15 mm de grosor y con un contenido de carbono de 400 a 1200 ppm. La composición de aleación del acero cumple a este respecto convenientemente con los valores límite especificados por las normas para el acero de embalaje (tal como se define, por ejemplo, en la norma ASTM A623-11 "Standard Specification for Tin Mill Products" en la "European Standard EN 10202"). El producto de acero utilizado como producto de partida presenta preferentemente los siguientes límites superiores para el porcentaje en peso de los componentes de aleación (para alinear el producto final con los estándares citados para el acero de embalaje):

- C: máx. 0,12 %,
- Mn: máx. 0,4 %,
- Si: máx. 0,04 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- Al: máx. 0,1 %, preferentemente menos del 0,08 %;
- Cr: máx. 0,1 %, preferentemente menos del 0,08 %;
- P: máx. 0,03 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- Cu: máx. 0,1 %, preferentemente menos del 0,08 %;
- Ni: máx. 0,15 %, preferentemente inferior al 0,08 %:
- Sn: máx. 0,04 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- As: máx. 0,02 %,
- S: máx. 0,03 %, preferentemente menos del 0,02 %;

- Mo:	máx. 0,05 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- V:	máx. 0,04 %;
- Ti:	máx. 0,05 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- Nb:	máx. 0,05 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- B:	máx. 0,005 %
- otros componentes de aleación, inclusive impurezas:	máx. 0,05 %,
- el resto hierro.	

Un producto de acero con una composición de aleación de este tipo se lamina en frío en el procedimiento de acuerdo con la invención en primer lugar con una reducción de grosor del 50 % al 96 % hasta un grosor final en el intervalo de chapa fina o extra fina (aproximadamente de 0,1 a 0,5 mm) para dar un producto plano de acero (chapa de acero o banda de acero). Convenientemente, el producto de acero se lamina para dar una banda de acero y se enrolla como un rollo (bobina). De acuerdo con la invención, el producto plano de acero se pasa después a un horno de recocido, para recocerlo con recristalización, por un lado, y, por otro lado, nitrurar hasta concentraciones de nitrógeno de más de 100 ppm y preferentemente de más de 210 ppm. Inmediatamente después del recocido de recristalización, el producto plano de acero se enfría de acuerdo con la invención ventajosamente a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de al menos 100 K/s.

Para restaurar la estructura cristalina del acero que destruida durante la laminación en frío del producto de acero, la banda de acero laminada en frío tiene que recocerse con recristalización. Esto tiene lugar de acuerdo con la invención haciendo pasar la banda de acero laminada en frío a través de un horno de recocido, que está diseñado convenientemente como horno de recocido continuo, a través del que el producto plano de acero, presente convenientemente para ello como banda de acero, se lleva a cabo con una velocidad de más de 200 m/min. En el horno de recocido, el producto plano de acero, en lo sucesivo denominado banda de acero, se calienta a temperaturas superiores al punto de recristalización del acero y al menos brevemente por encima de la temperatura Ac1. En el procedimiento de acuerdo con la invención, tiene lugar al mismo tiempo que el recocido de recristalización, una nitruración de la banda de acero. Esto se lleva a cabo asimismo en el horno de recocido, introduciéndose en el horno de recocido un gas que contiene nitrógeno, preferentemente amoniaco (NH_3) y conduciéndose a la superficie de la banda de acero. Para crear condiciones óptimas (de temperatura) en el horno de recocido tanto para el recocido de recristalización como para la nitruración, la banda de acero en el horno de recocido se somete a un ciclo de recocido (proceso de recocido con perfil de temperatura cambiante de la banda de acero). Ciclos de recocido preferidos se explican a continuación con referencia a la Figura 3:

La figura 3 (a) es un primer ejemplo de realización para un ciclo de recocido adecuado en forma de la evolución temporal de la temperatura (T) de la banda de acero guiada a través del horno de recocido. La banda de acero se calienta en este ciclo de recocido, en primer lugar en el horno de recocido en una primera etapa de calentamiento I desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de mantenimiento (T_h). El calentamiento de la banda de acero en la primera etapa de calentamiento tiene lugar a este respecto mediante radiación térmica en el horno de recocido calentado con una velocidad de calentamiento (relativamente baja) de 15 a 25 K/s y en particular de aproximadamente 20 K/s. La temperatura de mantenimiento (T_h) se encuentra a este respecto convenientemente justo por encima de la temperatura de recristalización del acero y preferentemente en el intervalo de 600 °C a 650 °C. La temperatura de la banda de acero se mantiene en una etapa de mantenimiento II que sigue a la primera etapa de calentamiento I, a la temperatura de mantenimiento (T_h) durante un primer tiempo de mantenimiento (t_{h1}) de aproximadamente 60 a 200 segundos y preferentemente de 80 a 150 segundos, en particular de aproximadamente 100 a 110 segundos. Durante la etapa de mantenimiento II, la banda de acero, en una la fase de nitruración A, preferentemente durante todo el tiempo de mantenimiento (t_{h1}), se carga con un gas que contiene nitrógeno, para nitrurar la banda de acero (es decir, aumentar la concentración de nitrógeno no unido en el acero a valores por encima de 100 ppm y preferentemente superiores a 210 ppm). Después finalizar el primer tiempo de mantenimiento (t_{h1}) la banda de acero se calienta muy rápidamente en una segunda etapa de calentamiento III (corta) (preferentemente dentro de un corto tiempo de calentamiento entre aproximadamente 0,1 s y 10), se calienta con una velocidad de calentamiento de más de 100 K/s y preferentemente más de 500 K/s a una temperatura por encima de la temperatura Ac1 del acero, en particular a temperaturas en el intervalo de 725 °C a 800 °C. La segunda etapa de calentamiento III se lleva a cabo a este respecto dentro del horno de recocido mediante calentamiento inductivo o conductivo de la banda de acero. Para ello, dentro del horno de recocido está dispuesto un calentador de inducción o de conducción, a través del que se conduce la banda de acero en la segunda etapa de calentamiento III. A la segunda etapa de calentamiento III le sigue una segunda etapa de mantenimiento IV breve, en la que la banda de acero se conduce a través del calentador de inducción o de conducción y su temperatura se mantiene durante un segundo tiempo de mantenimiento (corto) (t_{h2}), que se encuentra en el intervalo de algunos segundos (por ejemplo, entre 0,1 y 10 segundos y, en particular, aproximadamente 2 segundos), por encima de la temperatura Ac1.

Después del recocido, la banda de acero se saca del horno de recocido y se enfría en una etapa de enfriamiento V fuera del horno de recocido a una velocidad de enfriamiento de al menos 100 K/s a temperatura ambiente. La etapa

de enfriamiento V sigue a este respecto inmediatamente al (corto) segundo tiempo de mantenimiento (t_{h2}). El enfriamiento puede tener lugar a este respecto, por ejemplo, por medio de una corriente de gas fría, que está dirigida a la superficie de la banda de acero, o mediante introducción de la banda de acero en un refrigerante, por ejemplo en un baño de agua. En el caso del uso de un refrigerante, pueden conseguirse velocidades de enfriamiento mayores en el intervalo de >> 1000 K/s. Sin embargo, el enfriamiento brusco de la banda de acero con un refrigerante es más complejo en términos de aparatos.

El calentamiento al menos breve del producto plano de acero a temperaturas por encima de la temperatura de Ac1 (aproximadamente 723 °C) garantiza en el ciclo de recocido de la figura 3a que el acero entra en la campo de 2 fases (hierro alfa y gamma), que a su vez con el siguiente enfriamiento (rápido), permite formar una estructura multifásica. Al mismo tiempo, la nitruración en este ciclo de recocido puede nitrurarse durante la primera etapa de mantenimiento II a temperaturas esencialmente más bajas (en el intervalo de 600 °C a 650 °C), lo que permite una mayor eficiencia de la nitruración y un menor consumo de gas que contiene nitrógeno.

En las figuras 3 (b) y 3 (c) están representados dos ejemplos de realización adicionales para ciclos de recocido adecuados. En estos ciclos de recocido, la banda de acero en el horno de recocido se calienta en primer lugar en una (única) etapa de calentamiento I desde temperatura ambiente hasta una temperatura de mantenimiento (T_h), encontrándose la temperatura de mantenimiento (T_h) - a diferencia del primer ejemplo de realización de la Figura 3 (a) - a este respecto por encima de la temperatura Ac1 del acero y estando preferentemente en el intervalo de 740 °C a 800 °C. El calentamiento de la banda de acero en la (única) etapa de calentamiento I tiene lugar a este respecto a su vez mediante radiación térmica en el horno de recocido calentado con una velocidad de calentamiento (relativamente baja) de 15 a 25 K/s y en particular de aproximadamente 20 K/s. La temperatura de la banda de acero se mantiene en una etapa de mantenimiento II que sigue a la (única) etapa de calentamiento I a la temperatura de mantenimiento (T_h > Ac1) durante un tiempo de mantenimiento (t_{h1}) de aproximadamente 60 a 200 segundos y preferentemente de 80 a 150 segundos. A continuación, la banda de acero, como en el ejemplo de realización de la figura 3 (a), en el horno de recocido en una etapa de enfriamiento V la banda de acero se enfría hasta temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de al menos 100 K/s. La etapa de enfriamiento V sigue a este respecto inmediatamente a la etapa de mantenimiento II.

En el ciclo de recocido de acuerdo con la Figura 3 (b), la banda de acero se carga con un gas que contiene nitrógeno ya durante la (única) etapa de calentamiento I. La fase de nitruración A coincide en este ciclo de recocido con el calentamiento de la banda de acero en la (única) etapa de calentamiento I. Preferentemente, la banda de acero se carga con un gas que contiene nitrógeno al menos esencialmente durante todo el tiempo de calentamiento de la etapa de calentamiento I, para nitrurar la banda de acero.

Por el contrario, la banda de acero en el ciclo de recocido de acuerdo con la Figura 3 (c) se carga solo durante la etapa de mantenimiento II con un gas que contiene nitrógeno. Es decir, la fase de nitruración A coincide en este ciclo de recocido con la etapa de mantenimiento II.

Se ha mostrado que es ventajoso, a continuación de la gasificación con un gas que contiene nitrógeno (por ejemplo, tratamiento con NH_3) mantener la banda de acero a temperaturas por encima de a 600 °C durante un tiempo de mantenimiento de preferentemente más de 5 segundos, antes de que se enfríe. Esto conduce a una homogeneización de la distribución de nitrógeno a lo largo de la sección transversal de la banda de acero y, con ello, a mejores propiedades de conformación de la banda de acero. En particular, con ello puede evitarse también una caída en el alargamiento en el caso de envejecimiento de la laca. Por lo tanto, los ciclos de recocido de acuerdo con las Figuras 3 (a) y 3 (b) preferentemente, y en el ciclo de recocido de acuerdo con la figura 3 (c), se finaliza la fase de nitruración convenientemente antes del final del tiempo de mantenimiento.

En las figuras 1 y 2 se muestran esquemáticamente dos ejemplos de realización de un horno de recocido continuo para llevar a cabo el recocido de recristalización y la nitruración, que (solo) se diferencian en el diseño del equipo de enfriamiento. En el horno de recocido continuo están formadas en cada caso entre una entrada E y una salida A distintas zonas que están dispuestas una tras otra en la dirección de paso (dirección de marcha de banda v, en la Figura 1, de derecha a izquierda) de la banda de acero S guiada a través del horno de recocido continuo. En las zonas individuales, la banda de acero continua S se lleva hasta diferentes temperaturas, para recorrer los ciclos de recocido descritos anteriormente.

En los ejemplos de realización de las Figuras 1 y 2, a la entrada E del horno de recocido continuo le sigue una zona de calentamiento 1, en la que la banda de acero S al menos en la zona frontal (solo) por radiación térmica con una velocidad de calentamiento de hasta 25 K/s y, dependiendo del ciclo de recocido seleccionado, a temperaturas justo por debajo o por encima de la temperatura Ac1 y en particular en el intervalo de 600 °C a 800 °C. A la zona de calentamiento 1 le sigue una zona de mantenimiento 2, en la que la temperatura de la banda de acero S se mantiene a la temperatura de mantenimiento (T_h) que se encuentra, dependiendo del ciclo de recocido seleccionado, por debajo o por encima de la temperatura Ac1.

En la zona de mantenimiento 2 está formada una zona de gasificación 4, en la que la banda de acero continua se carga con un gas que contiene nitrógeno. La zona de gasificación 4 presenta varias cascadas 3 de boquillas de

pulverización, que están dispuestas una tras otra en la dirección de la banda. En el ejemplo de realización de la figura 1, las cascadas de boquillas de pulverización 3 están (solo) dispuestas en la zona de la zona de mantenimiento 2. Sin embargo, también pueden estar dispuestas en la zona de la zona de calentamiento 1, de modo que la zona de gasificación 4 se extiende solo en la zona de calentamiento 1 o sobre la zona de calentamiento 1 y la zona de mantenimiento 2. Para llevar a cabo el ciclo de recocido de acuerdo con la Figura 3 (b), las cascadas de boquillas de pulverización 3 están dispuestas convenientemente en la zona de calentamiento 1. Para llevar a cabo el ciclo de recocido de acuerdo con las Figuras 3 (a) y 3 (c), las cascadas de boquillas de pulverización 3 están dispuestas convenientemente en la zona de mantenimiento 2. Para llevar a cabo el ciclo de recocido de acuerdo con la figura 2 (a), en la zona aguas abajo de la zona de mantenimiento 2 está dispuesto adicionalmente un calentamiento de inducción o conducción 5.

Cada cascada de boquillas de pulverización 3 comprende a este respecto una pluralidad de boquillas, que están dispuestas a una distancia entre sí transversalmente a la dirección de marcha de banda. Las boquillas están conectadas con una línea de suministro de gas, a través de la que se cargan con un gas que contiene nitrógeno. Como gas especialmente adecuado para la nitruración de la banda de acero ha resultado gas amoniaco. Este se aplica a través de las boquillas de las cascadas 3 sobre las superficies de la banda de acero continua S, donde penetra en la zona cercana a la superficie de la banda de acero y allí, a las altas temperaturas en el horno de recocido, se difunde uniformemente en la profundidad de la banda de acero. Por lo tanto, se forma una distribución uniforme y homogénea de nitrógeno a lo largo del grosor de la banda de acero, cuya distribución de concentración a lo largo del grosor de la chapa para chapas de acero con un grosor de menos de 0,4 mm varía como máximo ± 10 ppm y regularmente únicamente ± 5 ppm alrededor del valor medio.

La formación de boquillas usadas preferentemente de la cascada de boquillas de pulverización 3 se describe en la solicitud de patente alemana DE 102014106135 del 30/04/2014, cuyo contenido de divulgación se incluye por la presente. En esta solicitud de patente se describe un equipo de boquilla para el tratamiento de un producto plano de acero, en donde el equipo de boquilla comprende 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 hacia el tubo exterior, y el tubo exterior está provisto 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 de otra. Esto permite un flujo de gas muy homogéneo a 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 el horno de recocido continuo con el gas que contiene nitrógeno (por ejemplo, amoniaco), mediante lo cual a lo largo de la superficie de la banda de acero, en particular a lo largo de su anchura, puede conseguirse una difusión homogénea de nitrógeno en la chapa de acero, que se adiciona intersticialmente allí.

El procedimiento de 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, solo se necesita una baja concentración de nitrógeno (concentración de NH_3), lo que conduce a un bajo consumo de gas que contiene nitrógeno (por ejemplo, consumo de NH_3). Por otro lado, un tiempo de exposición muy corto significa que no se forma una capa de nitruro.

Para garantizar la formación más homogénea posible de una capa superficial enriquecida en nitrógeno a lo largo de la banda de acero S, se debe mantener una atmósfera que contenga nitrógeno con una concentración de equilibrio de nitrógeno que sea lo más constante posible durante el paso de la banda de acero S a través de la zona de gasificación 4 del horno de recocido continuo. Para garantizar esto se registra la concentración de nitrógeno formada en la zona de las cascadas de boquillas de pulverización 3. Cuando se usa amoniaco como el gas que contiene nitrógeno, se mide la concentración de amoniaco generado en la zona de gasificación 4 por la introducción de amoniaco. Para ello, se proporciona un sensor de concentración dispuesto fuera del horno de recocido continuo, que puede ser, por ejemplo, un sensor de espectroscopía láser. Una muestra de gas tomada de la zona de gasificación 4 se alimenta a este para registrar la concentración de amoniaco y de ella la concentración de nitrógeno de la atmósfera de gas en la zona de gasificación. La concentración de nitrógeno en la atmósfera de gas de la zona de gasificación 4 registrada por el sensor de concentración se alimenta a un equipo de control y se usa por el mismo, para mantener constante la cantidad de gas que contiene nitrógeno (amoniaco) inyectado en la zona de gasificación 4 a través de las boquillas de las cascadas 3 a un valor objetivo predeterminado. En el caso del uso de amoniaco como gas que contiene nitrógeno, han resultado especialmente convenientes valores objetivo para la concentración de equilibrio de amoniaco en el intervalo del 0,05 al 1,5 % y preferentemente por debajo del 1 %, en particular por debajo del 0,2 %. Preferentemente, la concentración de equilibrio de amoniaco se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,1 al 1,0 % y de manera especialmente preferente entre el 0,1 y el 0,2 %. Estas bajas concentraciones de amoniaco o nitrógeno en el horno de recocido son suficientes para almacenar las cantidades deseadas de nitrógeno en el producto plano de acero durante la nitruración a temperaturas en el intervalo de 600 a 650 °C. A temperaturas más altas, en particular por encima de 700 °C, tal como aparece, por ejemplo, en el ciclo de recocido de la figura 3c durante la nitruración, tienen que generarse concentraciones de amoniaco más altas en el horno de recocido de hasta el 15 % en peso, para conseguirla cantidad de nitruración deseada.

Para evitar procesos de oxidación en la superficie de la banda de acero S, además del gas que contiene nitrógeno (amoniaco), se introduce convenientemente también un gas inerte en el horno de recocido en la zona de gasificación

4. A este respecto, puede tratarse, por ejemplo, de gas nitrógeno y/o gas hidrógeno. Se usa preferentemente una mezcla de aproximadamente el 95 % de nitrógeno y aproximadamente el 5 % de gas hidrógeno.

En la dirección de marcha de banda v después de la zona de mantenimiento 2 (y dado el caso después del calentador de inducción o de conducción 5 dispuesto en el extremo de la zona de mantenimiento 2) está prevista una primera zona de enfriamiento 6, en la que la banda de acero continua S se enfría rápidamente con una velocidad de enfriamiento de al menos 100 K/s. Para ello, la primera zona de enfriamiento 6 contiene un equipo de enfriamiento 7, que en el ejemplo de realización de la figura 1 está diseñado como equipo de enfriamiento de gas 7a, en el que la banda de acero se carga con un flujo de gas frío, en particular con un gas inerte. En el ejemplo de realización de la figura 2, el dispositivo de enfriamiento 7 está diseñado como equipo de enfriamiento de líquido, en el que la banda de acero se enfría bruscamente mediante la introducción en un refrigerante, en particular un baño de agua 7b. Con el equipo de enfriamiento de gas pueden conseguirse velocidades de enfriamiento en el intervalo de 100 a 1000 K/s. Con el equipo de enfriamiento de líquido pueden conseguirse velocidades de enfriamiento esencialmente mucho más altas (muy por encima de 1000 K/s). En el equipo de enfriamiento 7, que está dispuesto en la atmósfera inerte del horno de recocido, la banda de acero S se enfría en primer lugar rápidamente hasta una temperatura, que es más alta que la temperatura ambiente, por ejemplo, hasta temperaturas alrededor de 100 °C. A la primera zona de enfriamiento 6 le sigue convenientemente aguas abajo una segunda zona de enfriamiento 8, en la que la banda de acero continua S se enfría por último lentamente con una velocidad de enfriamiento en el intervalo de 10 a 20 K/s hasta temperatura ambiente (23 °C). Después, la banda de acero S se saca del horno de recocido en la salida A. Entre la entrada E y la salida A, la banda de acero S se encuentra permanentemente en la atmósfera inerte del horno de recocido, de modo que durante el recocido de recristalización, la nitruración y el enfriamiento no pueden conducir a procesos de oxidación en la superficie de la banda de acero S.

Después de enfriar, la banda de acero S puede, si es necesario, acabarse por laminación (revestirse), para dar a la tira las propiedades de formación necesarias para la fabricación de envases. El grado de acabado por laminación varía a este respecto entre el 0,4 y el 2 % dependiendo del fin de uso previsto del acero de embalaje. Si es necesario, la banda de acero también se puede enrollar en húmedo, para producir una reducción adicional en el grosor de hasta el 43 % (banda de acero reducida el doble, "double reduced DR"). En el acabado por laminación, hay un aumento adicional en la fuerza. A continuación, la banda de acero S se alimenta 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, electrolíticamente de un recubrimiento de estaño o cromo/dióxido de cromo (ECCS) o de un barniz. En el caso de un lacado de la superficie del acero de embalaje, tiene lugar habitualmente un secado al horno de la laca mediante un calentamiento del acero de embalaje lacado, pudiendo observarse mediante este proceso de secado al horno un aumento de resistencia adicional conocido como "envejecimiento de la laca". Se ha mostrado que los aceros de embalaje fabricados con el procedimiento de acuerdo con la invención no solo presentan mayores resistencias sino también mejores propiedades que los productos planos de acero conocidos con respecto a su resistencia a la corrosión.

El tratamiento térmico de acuerdo con la invención en el horno de recocido conduce a la formación de una estructura multifásica en el acero del producto plano de acero laminado en frío. La composición de estructura puede controlarse a este respecto a través de los parámetros de proceso. Se ha mostrado que en el caso de un recocido del producto plano de acero (banda de acero S) por encima de la temperatura Ac1 y enfriamiento rápido posterior (enfriamiento brusco) con una velocidad de enfriamiento en el intervalo de 100 K/s a aproximadamente 1000 K/s, se genera una estructura multifásica que se compone de ferrita y troostita (perlita finamente rayada). Si el producto plano de acero se recuece por encima de la temperatura Ac1 y a continuación se enfría con una velocidad de enfriamiento muy alta de (mucho) más de 1000 K/s (por ejemplo, al introducirlo en un líquido refrigerante, en particular un baño de agua 7b, tal como se muestra en la figura 2), por otro lado, se genera una estructura con ferrita y martensita como componentes estructurales esenciales, que corresponde en gran medida a la estructura de doble fase conocida por la estructura construcción de carrocería. Tanto la estructura multifásica de ferrita y troostita como la estructura multifásica de ferrita y martensita se caracterizan por una mayor resistencia en comparación con las estructuras de acero monofásicas. Por consiguiente, la alta resistencia del acero de embalaje fabricado de acuerdo con la invención se consigue, por un lado, mediante el contenido de nitrógeno no unido que aumenta la resistencia y por la incorporación intersticial de nitrógeno, y por otro lado, por la formación de una estructura multifásica durante el tratamiento térmico en el horno de recocido.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden producirse productos de acero planos nitrurados, que se caracterizan por una resistencia muy alta de más de 650 MPa con al mismo tiempo un buen alargamiento de rotura de más del 5 % y en particular entre el 7 y el 15 %, así como buenas propiedades de conformación. Los valores de resistencia del acero de embalaje fabricado de acuerdo con la invención pueden aumentarse adicionalmente dado el caso con un proceso de secado al horno de una capa de laca aplicada (aumento del límite de estricción debido al envejecimiento de la laca, también conocido como "bake hardening"), pudiendo conseguirse resistencias de hasta 850 MPa.

La resistencia elevada debido a la nitruración y el alargamiento de rotura a este respecto son 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 introducción muy homogénea de nitrógeno no unido en el acero cuando durante la nitruración en el horno de recocido. Análisis en fundido en productos planos de

acero fabricados de acuerdo con la invención han mostrado que la concentración de nitrógeno introducida mediante la nitruración varía a lo largo del grosor del producto plano de acero en cualquier caso en láminas extra finas solo en una banda estrecha de como máximo ± 10 ppm y regularmente solo alrededor de ± 5 ppm alrededor de la concentración media.

El producto de acero laminado en caliente, que se usa como producto de partida del procedimiento de acuerdo con la invención, ya puede contener un porcentaje de nitrógeno. Para la fabricación de un producto de partida correspondiente, se lleva a cabo (como ejemplo de realización ampliado de la invención) el siguiente procedimiento:

En un convertidor y/o en un tratamiento posterior de bandeja se genera en primer lugar una masa fundida de acero nitrurada, que presenta un contenido de nitrógeno libre, no unido (es decir, disuelto en acero) de hasta 160 ppm. La composición de aleación del acero generado cumple a este respecto convenientemente con los valores límite especificados por las normas para el acero de embalaje (tal como se define, por ejemplo, en la norma ASTM A623-11 "Standard Specification for Tin Mill Products" en la "European Standard EN 10202"), con la excepción del valor límite superior para el contenido de nitrógeno (que en la norma EN10202 es en N_{max}= 80 ppm y en la norma AST ASTM 623 a_N_{max}= 200 ppm), que puede excederse 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 400 a 1200 ppm y de manera especialmente preferente entre 600 y 900 ppm.

Para generar la masa fundida de acero, el convertidor se llena con chatarra y arrabio y la masa fundida se sopla con oxígeno gaseoso y gas nitrógeno, inyectándose el gas oxígeno (O2) desde arriba y el gas nitrógeno (N2) en el convertidor desde abajo por medio de boquillas de suelo. Con ello se ajusta un contenido de nitrógeno en la masa fundida de acero de 70 a 120 ppm, produciéndose una saturación. Durante la producción de la masa fundida de acero, se registra la composición y en particular el contenido de nitrógeno de la masa fundida. Si el análisis especificado no se ha llevado a cabo (por ejemplo, si la proporción de fósforo es demasiado alta), se sopla gas oxígeno a través de una lanza de oxígeno y se sopla gas argón (Ar) a través de las boquillas de suelo. Dado que casi no hay más carbono (C) en el acero, no hay exceso de presión y el nitrógeno en el aire es aspirado, mediante lo cual puede producirse una nitruración adicional.

Si aún no se ha alcanzado la cantidad deseada de nitrógeno (disuelto) en la masa fundida de acero (que normalmente es de alrededor de 120 ppm) soplando el gas nitrógeno, al vaciar el convertidor (sangrado), puede añadirse adicionalmente cal nitrogenada (cianamida de calcio, CaCN2) en el chorro de acero que emerge del convertidor. La cal nitrogenada se añade, a este respecto, por ejemplo, en forma de un granulado (5-20 mm).

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

Por último, la masa fundida se coloca en un canal de distribución, para colar un desbaste a partir de la masa fundida de acero. Debido a fugas y difusión de nitrógeno del aire, el contenido de nitrógeno puede aumentar a este respecto en aproximadamente 10 ppm. Un límite superior de la cantidad de nitrógeno disuelto en el desbaste de acero colado de aproximadamente 160 ppm no tiene que superarse, porque con contenidos de nitrógeno más altos, pueden formarse defectos en el desbaste tales como grietas o poros, que conducen a una oxidación no deseada.

El desbaste colado a partir de la masa fundida de acero se lamina en caliente después y se enfría hasta temperatura ambiente. La banda caliente generada presenta a este respecto grosores en el intervalo de 1 a 4 mm y dado el caso se enrolla para dar 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 extra fina habituales, la banda caliente tiene que laminarse en frío, teniendo lugar una reducción de grosor en el intervalo del 50 a más del 90 %. A este respecto, por chapa fina se entiende una chapa con un grosor de menos de 3 mm y una chapa extra fina presenta un grosor de menos de 0,5 mm. Para llevar a cabo la laminación en frío, la banda caliente, dado el caso enrollada como rollo, se desenrolla del rollo, se decapa y se introduce en un dispositivo de laminación en frío, por ejemplo un laminador en frío. El producto plano de acero laminado en frío, y ya nitrurado a concentraciones de nitrógeno de hasta 160 ppm, se usa entonces como producto de partida para el tratamiento adicional de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, en el que el producto plano de acero laminado en frío se recuece con recristalización en el horno de recocido y al mismo tiempo se nitrura adicionalmente, para aumentar la concentración de nitrógeno a valores por encima de 100 ppm y preferentemente a más de 150 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un acero de embalaje nitrurado a partir de un producto de acero laminado en caliente con un contenido de carbono del 0,04 al 0,12 % en peso, así como los siguientes límites superiores para el porcentaje en peso de los componentes de aleación:

- Mn: máx. 0,4 %,
- Si: máx. 0,04 %,
- Al: máx. 0,1 %,
- Cr: máx. 0,1 %,
- P: máx. 0,03 %,
- Cu: máx. 0,1 %,
- Ni: máx. 0,15 %,
- Sn: máx. 0,04 %,
- As: máx. 0,02 %,
- S: máx. 0,03 %,
- Mo: máx. 0,05 %,
- V: máx. 0,04 %;
- Ti: máx. 0,05 %,
- Nb: máx. 0,05 %,
- B: máx. 0,005 %:

- otros componentes de aleación, inclusive impurezas: máx. 0,05% y el resto hierro, **caracterizado por** las siguientes etapas:

- laminar en frío el producto de acero para dar un producto plano de acero;
- recocer con recristalización el producto plano de acero laminado en frío en un horno de recocido, en particular en un horno de recocido continuo, introduciéndose un gas que contiene nitrógeno en el horno de recocido y dirigiéndolo al producto plano de acero, para introducir nitrógeno no unido en el producto plano de acero en una cantidad correspondiente a una concentración de más del 0,021 % en peso o para aumentar la cantidad de nitrógeno no unido en el producto plano de acero hasta una concentración de más del 0,021 % en peso;
- enfriar el producto plano de acero recocido con recristalización hasta temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de al menos 100 K/s inmediatamente después del recocido de recristalización.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en el caso del producto de acero se trata de un acero laminado en caliente y nitrurado por nitruración de una masa fundida de acero hasta un contenido de nitrógeno de como máximo 160 ppm.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** la nitruración de la masa fundida de acero tiene lugar mediante introducción de un gas que contiene nitrógeno y/o un sólido que contiene nitrógeno en la masa fundida de acero, en particular mediante introducción de gas nitrógeno (N_2) y/o cal nitrogenada ($CaCN_2$) y/o nitruro de manganeso (MnN) en la masa fundida de acero.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** durante el recocido de recristalización del producto plano de acero laminado en frío, se introduce gas amoniaco (NH_3) en el horno de recocido y se dirige, preferentemente por medio de al menos una boquilla de pulverización, al producto plano de acero.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por que** en el horno de recocido mediante la introducción del gas amoniaco (NH_3) se ajusta un equilibrio de amoniaco con una concentración inferior al 15 % en peso y preferentemente en el intervalo del 0,05 al 1,5 % en peso.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizado por que** la concentración de equilibrio de amoniaco que se ajusta en el horno de recocido mediante la introducción del gas amoniaco (NH_3) se registra con un sensor de amoniaco y el valor de medición registrado de la concentración de equilibrio de amoniaco se usa para una regulación de la cantidad de gas amoniaco introducido en el horno de recocido por unidad de tiempo.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la cantidad de nitrógeno no unido después de la nitruración del producto plano de acero laminado en frío en el horno de recocido asciende a entre 210 y 500 ppm, preferentemente a entre 210 y 350 ppm.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, **caracterizado por que** la distribución de concentración del nitrógeno no unido en el producto plano de acero nitrurado varía a lo largo del grosor del producto

plano de acero en menos de ± 10 ppm alrededor del valor de la concentración (cantidad) media del nitrógeno introducido, encontrándose la concentración (cantidad) media de nitrógeno no unido preferentemente entre 210 y 350 ppm.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el recocido de recristalización del producto plano de acero laminado en frío tiene lugar haciendo pasar el producto plano de acero a través de un horno de recocido continuo, en el que el producto plano de acero se calienta al menos brevemente a temperaturas por encima de la temperatura de Ac1.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el producto plano de acero laminado en frío en el horno de recocido se calienta en primer lugar en una primera etapa de calentamiento hasta una temperatura de mantenimiento (T_h) por debajo de la temperatura Ac1 y, en particular, en el intervalo de 600 °C a 650 °C y en una etapa de mantenimiento posterior se mantiene a esta temperatura de mantenimiento (T_h), para cargar el producto plano de acero laminado en frío a la temperatura de mantenimiento (T_h) con el gas que contiene nitrógeno para la nitruración.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el producto plano de acero laminado en frío en el horno de recocido se calienta en primer lugar en una primera etapa de calentamiento hasta una temperatura de mantenimiento (T_h) por encima de la temperatura Ac1 y, en particular, en el intervalo de 740 °C a 760 °C y en una etapa de mantenimiento posterior se mantiene a esta temperatura de mantenimiento (T_h), en donde el producto plano de acero laminado en frío durante la etapa de calentamiento y/o durante la etapa de mantenimiento se carga con el gas que contiene nitrógeno para la nitruración.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el producto plano de acero laminado en frío se enfría, inmediatamente después de la nitruración, en el horno de recocido en una segunda etapa de calentamiento hasta una temperatura de recocido (T_g) por encima de la temperatura Ac1 y en particular a entre 740 °C ≤ T_g ≤ 760 °C y a continuación se enfría con una velocidad de enfriamiento de más de 100 K/s.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado por que** el producto plano de acero laminado en frío, en la primera etapa de calentamiento, se calienta desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de mantenimiento (T_h) con una velocidad de calentamiento de 15 a 25 K/s y en particular de 20 K/s.

14. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el producto plano de acero laminado en frío, en la segunda etapa de calentamiento, se calienta desde la temperatura de mantenimiento (T_h) hasta la temperatura de recocido (T_g) con una velocidad de calentamiento de más de 100 K/s, teniendo lugar el calentamiento en la segunda etapa de calentamiento preferentemente con una velocidad de calentamiento de más de 150 K/s y en particular por inducción con una velocidad de calentamiento entre 500 K/s y 1500 K/s.

15. Producto plano de acero laminado en frío para su uso como acero de embalaje y en particular fabricado con el procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, con un contenido de carbono del 0,04 al 0,12 % en peso, un porcentaje en peso de nitrógeno no unido de más del 0,021 % en peso así como los siguientes límites superiores para el porcentaje en peso de los componentes de aleación:

- Mn: máx. 0,4 %,
- Si: máx. 0,04 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- Al: máx. 0,1 %, preferentemente inferior al 0,08 %:
- Cr: máx. 0,1 %, preferentemente inferior al 0,08 %:
- P: máx. 0,03 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- Cu: máx. 0,1 %, preferentemente inferior al 0,08 %:
- Ni: máx. 0,15 %, preferentemente inferior al 0,08 %:
- Sn: máx. 0,04 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- As: máx. 0,02 %,
- S: máx. 0,03 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- Mo: máx. 0,05 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- V: máx. 0,04 %;
- Ti: máx. 0,05 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- Nb: máx. 0,05 %, preferentemente inferior al 0,02 %:
- B: máx. 0,005 %;

otros componentes de aleación, inclusive impurezas: máx. 0,05% y el resto hierro, presentando el producto plano de acero una estructura multifásica, que comprende ferrita y al menos uno de los constituyentes estructurales martensita, bainita y/o troostita así como, dado el caso, austenita residual, así como una resistencia a la tracción de más de 650

MPa y un alargamiento de rotura de más del 5 %.

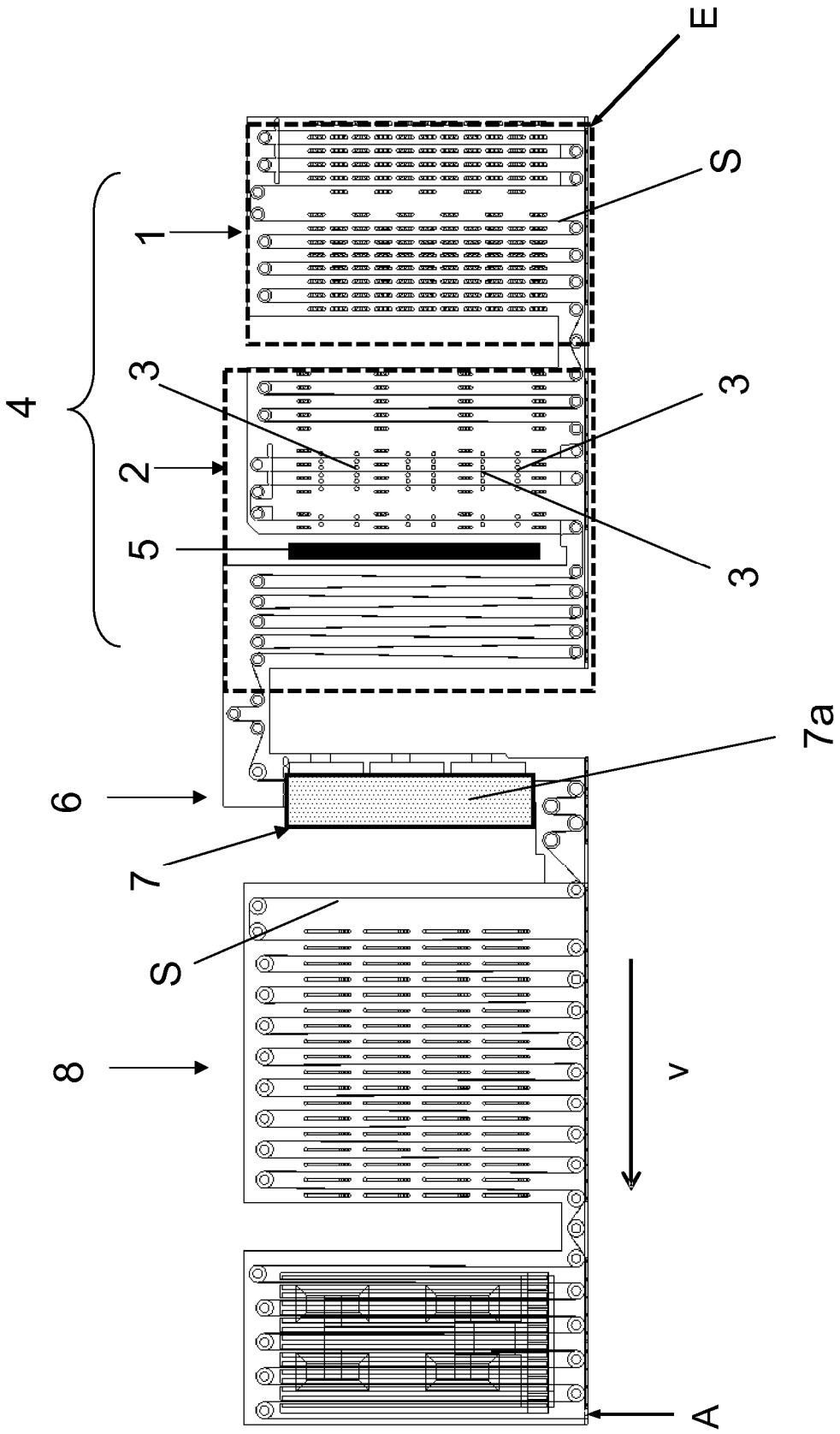

Fig. 1

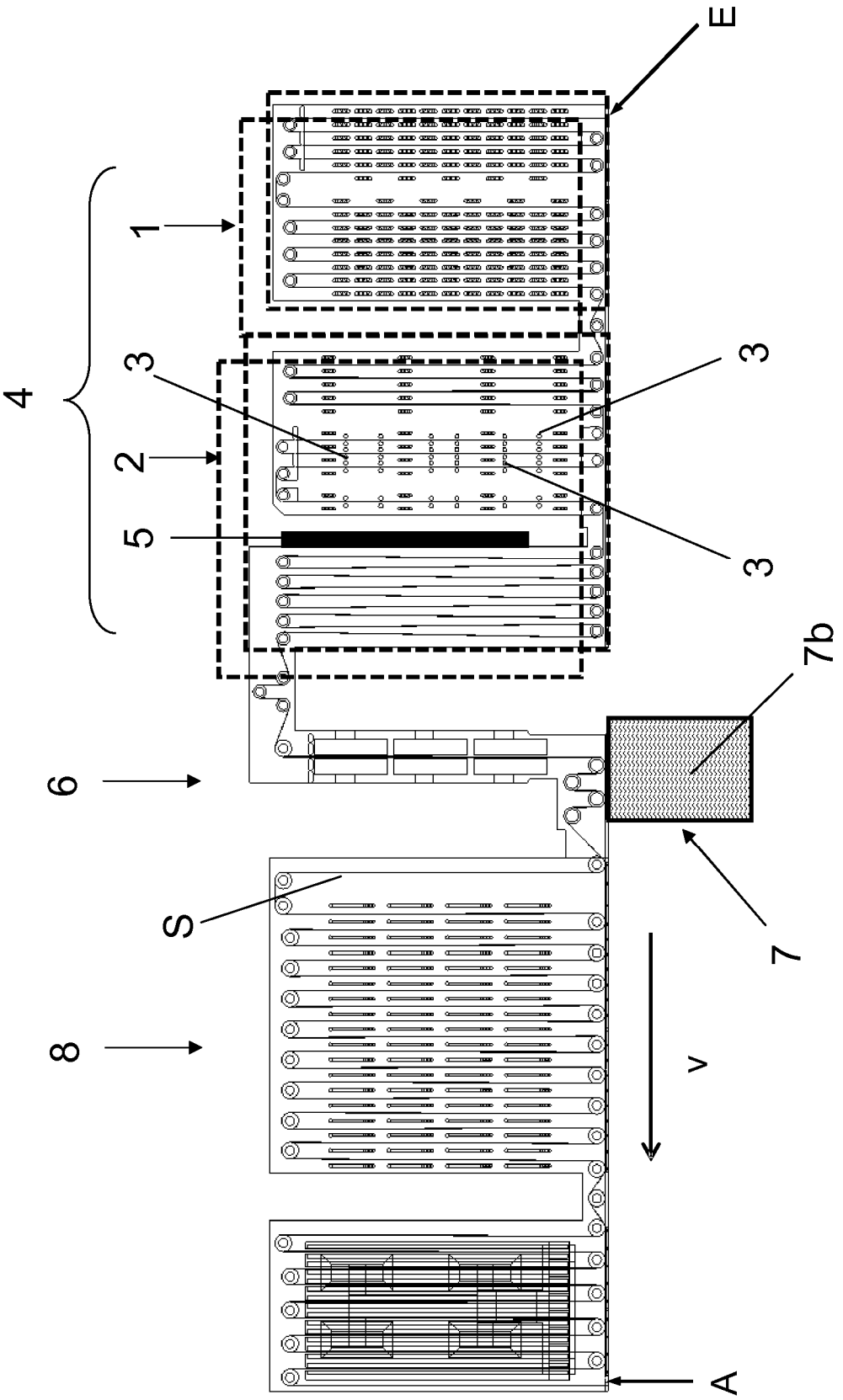

Fig. 2

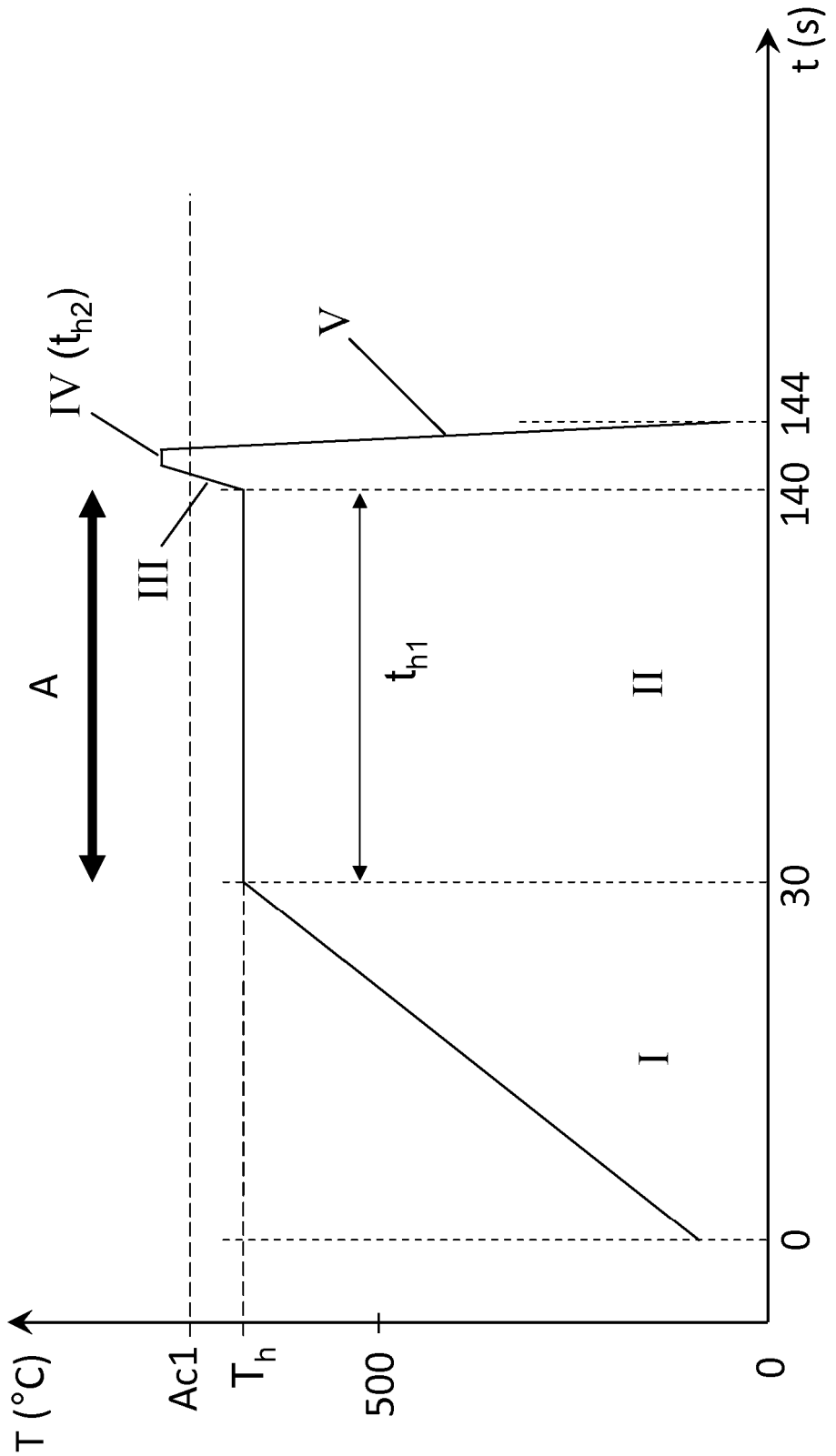

Fig. 3 (a)

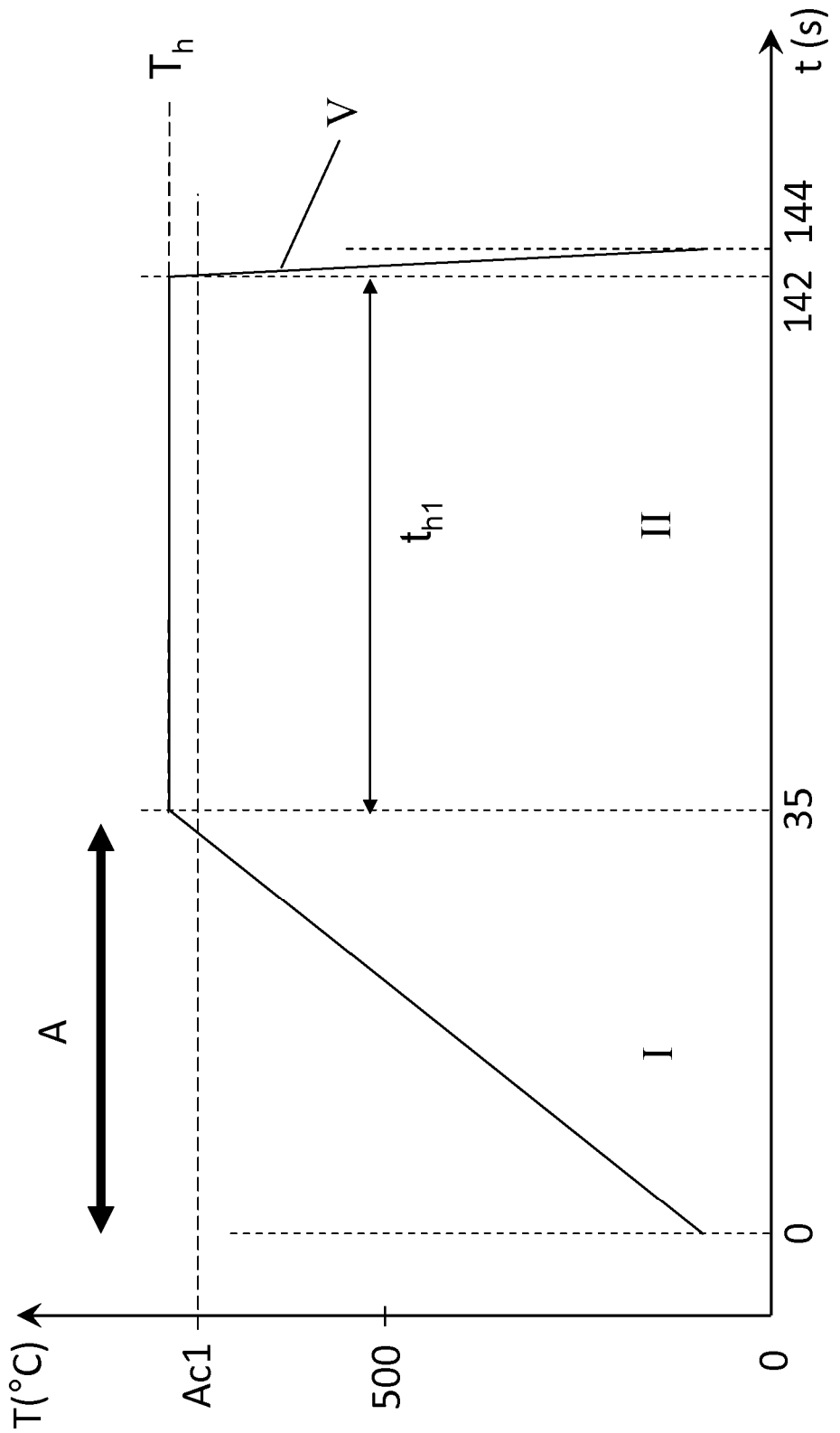

Fig. 3 (b)

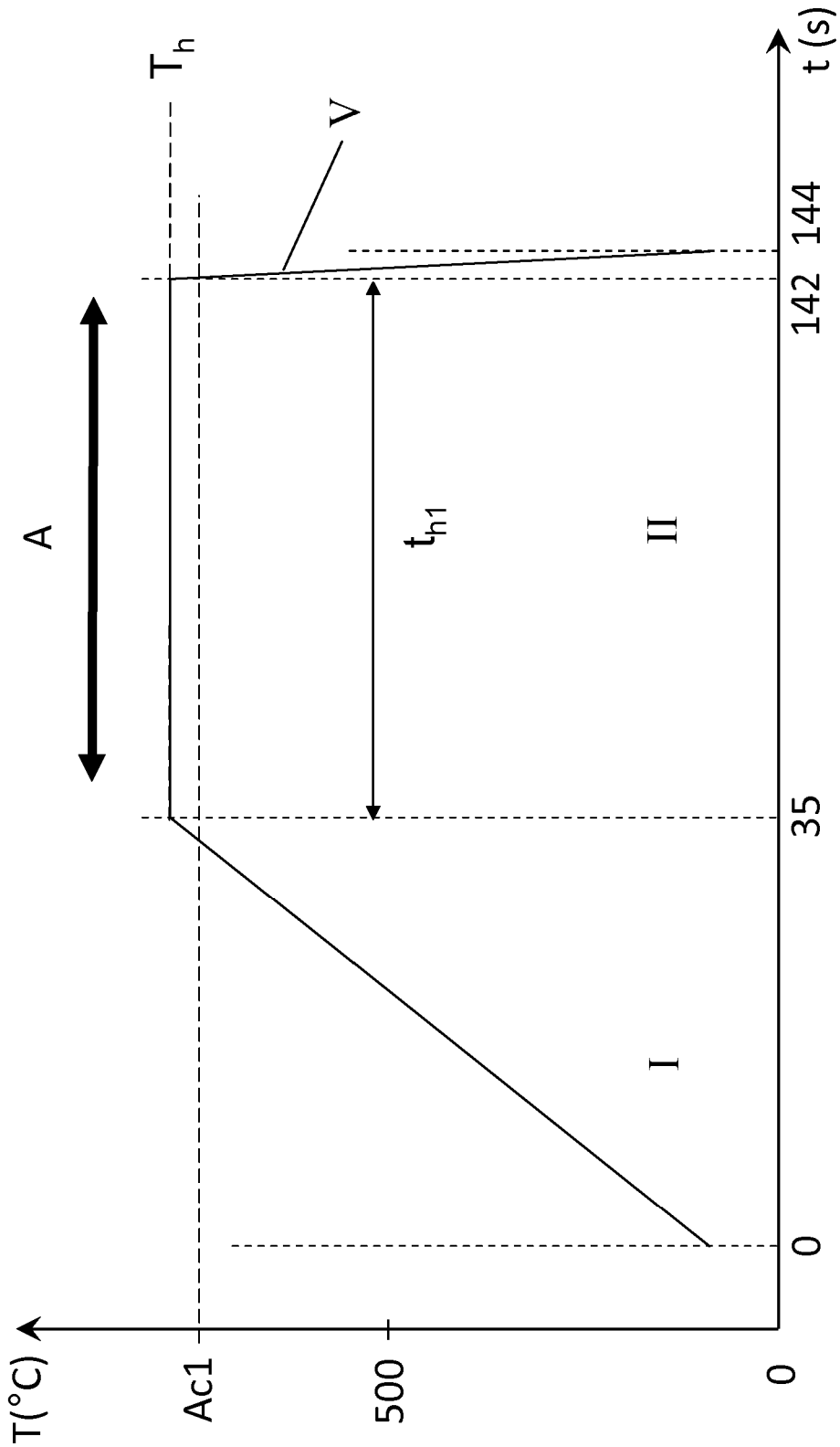

Fig. 3 (c)