



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 021**

51 Int. Cl.:
C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01)
C21D 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03760127 .5**
96 Fecha de presentación : **06.03.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1513961**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2005**

54 Título: **Chapa de acero para esmaltado vítreo y método de producción.**

30 Prioridad: **12.06.2002 JP 2002-170926**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.10.2011

73 Titular/es: **NIPPON STEEL CORPORATION**
6-1, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071, JP

72 Inventor/es: **Murakami, Hidekuni y**
Nishimura, Satoshi

74 Agente: **De Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 367 021 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

Chapa de acero para esmaltado vítreo y método de producción

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una chapa de acero para esmaltado vítreo, presentando la chapa de acero excelentes propiedades de esmaltado, aptitud de procesado y propiedades de envejecimiento, y a un método para producir la chapa de acero a bajo coste.

Técnica anterior

10 Se produjo la chapa de acero para esmaltado vítreo de manera convencional aplicando un tratamiento de esmaltado para la descarbonización y la desnitrificación y para rebajar el contenido de C y N presente en la misma hasta varias decenas de ppm o menos. No obstante, dicho tratamiento de recocido para la descarbonización y desnitrificación presentó los inconvenientes de baja productividad y elevado coste de producción. Como tecnología para evitar el tratamiento de recocido para la descarbonización y desnitrificación, la publicación de patente japonesa no examinada N°. H6-122938 divulga una chapa de acero para esmaltado vítreo, produciéndose la chapa de acero a partir de acero con un contenido ultra-bajo de carbono, rebajando el contenido de C a varias decenas de ppm por medio de desgasificación en el proceso de fabricación de acero. En dicha tecnología, se mejoran la aptitud para la embutición y la resistencia al envejecimiento mediante la adición de Ti, Nb, etc., con el fin de evitar efectos no deseados de C soluto o N soluto que permanecen todavía ligeramente en la chapa de acero. No obstante, los problemas de la tecnología son que existe la probabilidad de que los defectos tales como burbujas y punto negro estén provocados por carburos y nitruros y el coste de producción aumenta debido a la adición de Ti, Nb, etc.

20 Como tecnologías para resolver los problemas, se han inventado métodos y chapas de acero para esmaltado vítreo, en las que se disminuyen las cantidades de adición de Ti, Nb, etc., aunque se produzca deterioro de la aptitud para la embutición en cierto modo, y se divulgan en la publicación de patente japonesa no examinada Nos. H8-27522 y H10-102222 y otras publicaciones. Estas tecnologías son unas en las que se usa B de forma predominante para fijar N. No obstante, los problemas de las tecnologías anteriormente divulgadas son: que las propiedades de envejecimiento se deterioran y de este modo empeora la aptitud para la conformación en el prensado ya que la disminución de C soluto resulta insuficiente en algunas ocasiones, dependiendo de las condiciones de producción y N aumenta provocado por la re-fundición de los nitruros durante el recocido; y que es probable que los defectos tales como burbujas y puntos negros estén provocados por los gases generados mediante la descomposición de los nitruros y probablemente durante el recocido del esmalte vítreo.

30 El objeto de la presente invención es solucionar los problemas anteriormente mencionados de una chapa de acero convencional para esmaltado vítreo, con el fin de proporcionar una chapa de acero de bajo coste y que no envejece para esmaltado vítreo, presentando el acero excelente resistencia a las burbujas y a los puntos negros, y con el fin de proporcionar un método para producir la chapa de acero.

Divulgación de la invención

35 Lo esencial de la presente invención es lo que se muestra a continuación:

(1) Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado, conteniendo dicha chapa de acero, en masa,

C: 0,0050 % o menos,

Si: 0,50 % o menos,

40 Mn: de 0,005 a 1,0 %,

P: de $10 \times (B-11/14 \times N)$ a 0,10 %,

S: 0,080 % o menos,

Al: 0,050 % o menos,

N: de 0,0005 a 0,020 %

45 B: de 0,60 xN a 0,020 %, y

O: de 0,002 a 0,0800 %.

(2) Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado, conteniendo dicha chapa de acero, en masa,

C: 0,0025 % o menos,

- Si: 0,050 % o menos,
Mn: de 0,10 a 0,50 %,
P: de 10 x (B-11/14xN) a 0,030 %,
S: 0,030 % o menos,
5 Al: 0,010 % o menos,
N: de 0,0035 a 0,0060 %
B: de 0,60 xN a 0,0060 %, y
O: de 0,005 a 0,0450 %.
- 10 (3) Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado, conteniendo dicha chapa de acero, en masa,
C: 0,0025 % o menos,
Si: 0,050 % o menos,
Mn: de 0,10 a 0,50 %,
P: de 10 x (B-11/14xN) a 0,030 %,
15 S: 0,030 % o menos,
Al: 0,010 % o menos,
N: de 0,0005 a 0,0033 %
B: de 0,60 xN a 0,90xN %, y
O: de 0,005 a 0,0450 %.
- 20 (4) Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado de acuerdo con uno cualquiera de los puntos (1) a (3), conteniendo además dicha chapa de acero uno o más de Nb, V, Ti, Ni, Cr, Se, As, Ta, W, Mo y Sn en 0,030 % en masa o menos en total.
- 25 (5) Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado de acuerdo con uno cualquiera de los puntos (1) a (4), satisfaciendo dicha chapa de acero la siguiente expresión:
(la cantidad de N existente como BN) / (la cantidad de N que existe como AlN) \geq 10,0.
- 30 (6) Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado de acuerdo con uno cualquiera de los puntos (1) a (5), satisfaciendo dicha chapa de acero la siguiente expresión:
(la cantidad de N existente como BN) / (contenido de N) \geq 0,50.
- (7) Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado de acuerdo con uno cualquiera de los puntos (1) a (6), en la que, con respecto a los nitruros simples o compuestos, que contienen B o Al y presentan un diámetro de 0,02 a 0,50 μ m:
35 el diámetro medio de dichos nitruros es de 0,080 μ m o mayor; y
la proporción del número de nitruros de diámetro de 0,050 μ m o menor con respecto al número total de dichos nitruros es de 10 % o menos.
- (8) Un método para producir una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado, que se caracteriza por:
40 retener un desbaste que contienen los componentes de acuerdo con uno cualquiera de los puntos (1) a (4) en el intervalo de temperatura de 900 a 1.100 °C (Intervalo de Temperatura Retenida 1) durante 300 min. o más antes de comenzar el enrollado en caliente;
posteriormente retenerlo en un intervalo de temperatura no menor que 50 °C mayor que dicha temperatura

retenida (Intervalo de Temperatura Retenida 2) durante 10 a 30 min.;

posteriormente enfriarlo hasta un intervalo de temperatura no menor que 50 °C inferior a dicha temperatura retenida (Intervalo de Temperatura Retenida 3) a una velocidad de enfriamiento de 2 °C/s. o menos;

retenerlo en el Intervalo de Temperatura Retenida 3 durante 10 min. o más; y

5 posteriormente comenzar el enrollado en caliente.

(9) Un método para producir una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado de acuerdo con el punto (8), que se caracteriza por controlar el período de tiempo desde el momento en el que termina el enrollado de la chapa de acero caliente a una temperatura de 700 a 750 °C en el proceso de enrollado en caliente hasta el momento en el que la temperatura de dicha chapa de acero alcanza 550 °C o menos hasta 20 min. o más.

10

(10) Un método para producir una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado de acuerdo con el punto (8) o (9), que se caracteriza por:

comenzar el enrollado en caliente;

15

Tras la reducción la proporción alcanza 50 % o más, reteniendo el material enrollado en caliente dentro del intervalo de temperatura de 900 a 1.200 °C durante 2 min. o más siendo la temperatura de dicho material no inferior a 900 °C o menos; y comenzando de nuevo posteriormente el enrollado en caliente.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

20

La presente invención se describe a continuación con detalle. En primer lugar, se explica con detalle la composición química del acero.

25

Se sabe que, en aceros, cuanto menor sea el contenido de C mejor es la aptitud de procesado. En la presente invención, es necesario controlar el contenido de C hasta 0,0050 % o menos con el fin de asegurar una buena resistencia frente al envejecimiento, una buena aptitud de procesado y buenas propiedades de esmaltado. El intervalo preferido de contenido de C es de 0,0025 % o menos. Aunque no es necesario especificar el límite inferior del contenido de C, su límite inferior práctico es 0,0005 %, ya que una reducción más allá del contenido de C aumenta el coste de fabricación del acero.

30

No se requiere la adición de Si de manera intencionada y debe ser lo más bajo posible ya que el Si deteriora las propiedades de esmaltado. En la presente invención, debido a que el deterioro de las propiedades de esmaltado es insignificante incluso con un contenido de Si comparativamente elevado, el límite superior de contenido de Si se fija en 0,50 %. Un contenido de Si preferible es de 0,050 % o menos, de igual forma que en el caso de una chapa de acero común para esmaltado vítreo, y todavía más preferible un contenido de Si de 0,010 % o menos.

35

Mn es un componente que afecta a las propiedades de esmaltado en combinación con las cantidades de oxígeno y S. Mn es también un elemento que evita el acortamiento en caliente provocado por el S durante el enrollado en caliente y, en el acero de la presente invención, en el que el acero que contiene una gran cantidad de oxígeno, se requiere un contenido de Mn de 0,05 % o más. Por otra parte, cuando el contenido de Mn es elevado, la adhesividad del esmalte se ve afectada de manera negativa y es probable que tenga lugar la formación de burbujas y puntos negros y, por tanto, se determina que el límite superior es de 1,0 %, preferentemente de 0,1 a 0,5 %.

40

El P, cuando el contenido es bajo, aumenta el tamaño de grano de los cristales y deteriora las propiedades de envejecimiento, pero el límite inferior del contenido se determinará con relación a los contenidos de B y N. Por otra parte, cuando el contenido de P supera 0,10 %, el P no solo endurece el material y deteriora la aptitud de procesado sino que también acelera la velocidad de decapado durante el pos-tratamiento de esmaltado y aumenta las manchas que provocan la formación de burbujas y puntos negros. Por tanto, en la presente invención, se especifica que el contenido de P se encuentra dentro del intervalo de $10x(B-11/14xN)$ a 0,10 %, preferentemente de $10x(B-11/14xN)$ a 0,030 %.

45

El S aumenta la cantidad de manchas en el decapado durante el pos-tratamiento para esmaltado y eleva la tendencia a la aparición de burbujas y puntos negros. Por tanto, el contenido de S se ajusta en 0,080 % o menos, preferentemente 0,030 % o menos.

50

Al, cuando está presente en mucha cantidad, hace imposible controlar la cantidad de O en el acero para que se mantenga dentro de un intervalo regulado. Además, en cuanto al control de los nitruros, los nitruros de Al generan gases por medio de la reacción con agua durante el cocido del esmalte vítreo y aumenta la tendencia a la formación de defectos de burbuja y, por tanto, el Al no es deseable. Por estas razones, el contenido de Al se encuentra restringido a 0,050 % o menos, preferentemente 0,010 % o menos.

El N es un elemento importante para controlar el estado de BN de la presente invención. Es preferible que el

contenido de N sea lo más bajo posible desde el punto de vista de las propiedades de envejecimiento y resistencia a burbujas y puntos negros. No obstante, cuando el contenido de carbono es menor que 0,0005 %, se pueden obtener buenas propiedades incluso sin la adición de B que es un requisito de la presente invención. Por tanto, el contenido de N de la presente invención se ajusta a 0,0005 % o más. El límite superior de N se determina en 0,020 % en relación con el contenido de B que se determinará en base a la relación con la cantidad de oxígeno del acero. El límite superior preferido es de 0,0050 %. Nótese que, con el fin de controlar los nitruros dentro de un intervalo deseado, es preferible que el contenido de N sea de 0,0035 a 0,0060 %, más preferentemente de 0,0005 a 0,0033 %.

El B también es un elemento importante para controlar el estado de BN de la presente invención. Aunque es preferible que el contenido de B sea lo más elevado posible con el fin de controlar BN en buen estado, cuando se pretende añadir B de manera abundante, el rendimiento del proceso de fabricación de acero tiende a empeorar en el caso del acero de acuerdo con la presente invención que contiene O de manera abundante. Por tanto, el límite superior de contenido de B se fija en 0,020 %, preferentemente de 0,0060 % o 0,90 veces el contenido de N. Su límite inferior se fija en 0,60 veces el contenido de N.

El O presenta una influencia directa sobre la resistencia a la formación de escamas. También afecta a la adhesividad del esmalte y a la resistencia a la formación de burbujas y puntos negros en combinación con el contenido de Mn. Se requiere un contenido de O de 0,002 % o más para exhibir tales efectos. Por otra parte, un contenido de O elevado rebaja el rendimiento de la adición de B durante la fabricación de acero, lo que hace difícil de mantener un buen estado de nitruros de B, y deteriora la aptitud de procesado, las propiedades de envejecimiento y la resistencia a la formación de burbujas y puntos negros. Por estos motivos, se determina que el límite superior del contenido de O es de 0,0800 %. Por tanto, el contenido de O se fija en 0,002 a 0,0800 %, preferentemente de 0,005 a 0,0450 %.

Una condición importante de la presente invención es el control del tipo y cantidad de nitruros de B y una acero de acuerdo con la presente invención debe satisfacer una de las siguientes expresiones:

(la cantidad de N existente como BN) / (la cantidad de N que existe como AIN) \geq 10,0 y

(la cantidad de N existente como BN) / (contenido de N) \geq 0,50, preferentemente,

(la cantidad de N existente como BN) / (la cantidad de N que existe como AIN) \geq 20,0, y

(la cantidad de N existente como BN) / (contenido de N) \geq 0,70. La razón todavía no está clara, pero se estima que, fijando N en forma de nitruros, en particular como nitruros de B estables que se cree que se pueden descomponer de manera intensa durante el recocido o durante el cocido del esmalte vítreo, resulta eficaz a la hora de garantizar la resistencia al envejecimiento y la resistencia frente a la formación de burbujas y puntos negros. En el presente documento, (la cantidad de N que existe en forma de BN) y (la cantidad de N que existe como AIN) son los valores obtenidos analizando las cantidades de B y Al en el residuo cuando se disuelve la chapa de acero en una disolución de alcohol de yodo y posteriormente se calculan las cantidades de N con respecto a las cantidades totales de B y Al como componentes de BN y AIN, respectivamente.

La distribución de tamaño de los nitruros también constituye un factor importante para mejorar la resistencia al envejecimiento y la resistencia a la formación de burbujas y puntos negros. Con respecto a los nitruros simples o compuestos, que contienen B o Al, de diámetro de 0,02 a 0,50 μm , la presente invención restringe el diámetro medio de los nitruros a 0,080 μm o mayor y la proporción del número de nitruros de diámetro 0,050 μm o menor con respecto al número total de dichos nitruros a 10 % o menos. El motivo no está claro todavía, pero se piensa que los nitruros de B, aunque son estables en estado de alta temperatura tal como la que existe en el proceso de recocido o cocido del esmalte vítreo, son susceptibles de descomposición cuando son finos y por tanto deterioran la resistencia al envejecimiento y la resistencia a la formación de burbujas y puntos negros. En el presente documento, el número y diámetro de los precipitados son valores obtenidos mediante la observación de una réplica de extracción obtenida de una chapa de acero por medio del método SPEED usando un microscopio electrónico y midiendo el número y diámetro de los precipitados en un campo visual que no presenta desviación. La distribución de tamaño de los precipitados se puede obtener por medio de fotografía de varios campos visuales y aplicando el análisis de imágenes a las fotografías. La razón por la cual el diámetro del BN objetivo se determina que es 0,02 μm o mayor es que los análisis cuantitativos y cualitativos de los precipitados finos se dice que no son perfectos incluso con la última tecnología de medición y por ello pueden ocurrir errores considerables. Además, la razón por la cual el diámetro de los nitruros objetivo se determina que sea 0,50 μm o menor es que, cuando B, Al o N se encuentran presentes en óxidos de gran tamaño de manera abundante en el acero de acuerdo con la presente invención, se puede medir de manera no deseada y se pueden generar errores en los resultados de medición de los nitruros objetivo. Por estas razones, en la presente invención, se especifica el intervalo de nitruros con relación a los precipitados que tienen los tamaños que permiten esperar la obtención de unos errores de medición todavía más pequeños. En ocasiones, se observa un precipitado cuya forma es alargada, en particular entre los precipitados que forman compuestos con MnS. En dicho caso, cuando la forma no es isotrópica, se usa la media de la longitud y anchura como diámetro del precipitado.

Se sabe bien que el Cu presenta las funciones de suprimir la velocidad de decaído durante el pos-tratamiento para

- el esmaltado y de mejora de la adhesividad. La adición de Cu en aproximadamente 0,02 % con el fin de obtener las funciones de Cu en el tratamiento de esmaltado de un revestimiento no rinde los efectos de la presente invención. N obstante, las cantidades de C soluto y N son muy pequeñas en el caso de la presente invención, y por tanto, cuando la función de supresión de la velocidad de decapado es muy intensa, se deteriora la adhesividad en la duración de decapado baja. Por este motivo, el límite superior del contenido de Cu debe restringirse a aproximadamente 0,04 % incluso cuando se añade Cu.
- Ti, Nb, V, Ni, Cr, Se, As, Ta, W, Mo y Sn no aportan los efectos de la presente invención siempre que uno o más de ellos se encuentren presentes en 0,030 % o menos en total. En otras palabras, siempre que el contenido total de ellos se encuentre dentro del intervalo anteriormente mencionado, es posible añadirlos de forma activa, además de que dicha cantidad suya sea incluida de manera inevitable procedente del mineral de hierro, chatarra y otros, con la expectativa de que se puedan obtener las ventajas en el método de producción o en cuanto a calidad, otras ventajas distintas a las que abarca la presente invención.
- Posteriormente, se explica el método de producción. Se pueden obtener los efectos de la presente invención por medio de cualquier método de colada.
- El perfil de temperatura durante el enrollado en caliente afecta en gran medida al control de precipitados de B como se ha descrito anteriormente. Con el fin de controlar que el valor de (la cantidad de N que existe en BN) (la cantidad de N que existe en AIN) sea de 10,0 o más, resulta deseable, por ejemplo: retener un desbaste dentro del intervalo de temperatura de 900 a 1.100 °C (Intervalo de Temperatura Retenida 1) durante 300 min. o más antes de comenzar el enrollado en caliente; a continuación, retenerlo dentro del intervalo de temperatura no menor que 50 °C mayor que la temperatura retenida (Intervalo de Temperatura Retenida 2) durante 10 a 30 min.; posteriormente enfriarlo hasta un intervalo de temperatura no menor que 50 °C menor que el intervalo de temperatura retenida (Intervalo de Temperatura Retenida 3) a una velocidad de enfriamiento de 2 °C/s o menos; para retenerlo dentro del Intervalo de Temperatura Retenida durante 10 min. o más; y posteriormente comenzar el enrollado en caliente.
- Por otra parte, también es posible controlar el estado de los precipitados de B por medio del perfil de temperatura durante el enrollado en caliente.
- Con el fin de controlar que el valor de (cantidad de N que existe como BN) /(contenido de N) sea de 0,50 o más, resulta deseable, por ejemplo, controlar el período de tiempo desde el momento en el que termina el enrollado de la chapa de acero en caliente a una temperatura de 700 a 750 °C hasta el momento en el que la temperatura de dicha chapa de acero disminuya y alcanza 550 °C o menor hasta 20 min o más.
- Además, es posible optimizar la distribución de tamaños de los precipitados mediante el control del perfil de temperatura y la proporción de reducción durante el enrollado en caliente.
- Con el fin de satisfacer la condición de que, con respecto a nitruros simples o compuestos, que contienen B o Al, de diámetro 0,02 a 0,50 μm ; el diámetro medio de dichos nitruros es de 0,080 μm o mayor; y que la proporción del número de nitruros de diámetro 0,050 μm o menor con respecto al número total de dichos nitruros es de 10 % o menos, resulta deseable, por ejemplo: comenzar el enrollado en caliente; después de que la proporción de reducción alcanza 50 % o más, retener el material enrollado en caliente dentro del intervalo de temperatura de 900 a 1.200 °C durante 2 min. o más no bajando la temperatura de dicho material hasta 900 °C o menos; y a continuación comenzar de nuevo el enrollado en caliente.
- Es decir, el objetivo de especificar las condiciones de enrollado en caliente como se ha explicado anteriormente es controlar la forma de los precipitados en un estado deseable.
- Cuanto más elevada sea la temperatura antes del comienzo del enrollado en caliente, mayor será la cantidad de precipitados que se disuelven. Posteriormente, a medida que disminuye la temperatura con el avance del proceso de enrollado en caliente, aumenta la posibilidad de que los elementos disueltos puedan precipitar con proporciones de elementos no deseadas o con formas no deseadas.
- Si la temperatura baja de manera excesiva, no solo no se puede controlar la proporción de precipitados de la composición en el estado preferido sino que también tiene lugar la desaceleración de la dispersión de elementos que forman precipitados durante la retención de la temperatura, y eso conduce a un crecimiento de los precipitados distinto al esperado.
- Considerando en particular el crecimiento de los precipitados durante la retención de la temperatura, es necesario tomar en consideración la influencia no solo de la temperatura sino también del tiempo. El control de la velocidad de enfriamiento es importante con el fin de evitar la formación de precipitados finos que se generan a medida que los elementos que se han disuelto durante la retención de temperatura precipitan con la disminución de temperatura.
- Resulta deseable controlar de forma estricta el patrón de calor, incluyendo la temperatura de calentamiento, el tiempo de calentamiento y la velocidad de enfriamiento con el fin de controlar de manera ideal los precipitados.
- Además, con respecto al comportamiento de precipitación, el fenómeno de promoción de la precipitación

(precipitación inducida por deformación provocada por medio de la introducción de una deformación durante la precipitación resulta bien conocido, y cuando se aplica la precipitación inducida por deformación al acero de acuerdo con la presente invención, la proporción de precipitados de la composición alcanza un estado preferido. La razón todavía no está clara, pero se estima que: la deformación provocada por la consistencia con la fase parental varía con el tipo de precipitados; por tanto la interacción con el trabajo inducido por deformación también varía con los precipitados; y de esta modo, en el acero de acuerdo con la presente invención, de manera preferente se produce el crecimiento de precipitados preferidos en cuanto a aptitud de procesado y propiedades de envejecimiento.

El control de temperatura anteriormente mencionado se aplica en el estado en el que la fase parental de la chapa de acero está formada de manera predominante por una fase de austenita, y el perfil de temperatura posterior a la fase parental ha producido la transformación en ferrita debido a que la disminución de temperatura en la última mitad del proceso de enrollado en caliente es también importante.

Se piensa que la razón es que, en la presente invención, aunque la solubilidad de los precipitados objetivo principales puede disminuir con la transformación de la fase parental de austenita en ferrita y la precipitación puede avanzar de forma rápida, los precipitados estables varían con la fase parental.

Es decir, debido a que los precipitados que han sido estables hasta el momento en el que se descomponen y se forman nuevos precipitados que se estabilizan de nuevo por medio de la transformación de la fase parental, la composición de los precipitados varía de manera consecutiva.

Desde este punto de vista, el perfil de temperatura del proceso de enrollado en el que se retiene la chapa de acero a una temperatura relativamente elevada en fase de ferrita resulta importante.

Resulta deseable que la proporción de reducción en frío sea de 60 % o más con el fin de obtener una chapa de acero que tenga una buena aptitud para la conformación. Cuando se requiere una aptitud para la conformación más elevada en particular, es preferible que la proporción de reducción en frío sea de 75 % o más.

Con respecto al recocido, los efectos de la presente invención no cambian bien con el recocido en recipiente o bien con el recocido en continuo y se muestran siempre y cuando la temperatura no sea menor que la temperatura de recristalización. Desde el punto de vista de la reducción de costes, que es una característica particular de la presente invención, se prefiere el recocido en continuo. Un acero de acuerdo con la presente invención no necesariamente es recocido a alta temperatura ya que se caracteriza por completar la recristalización a 630 °C incluso con un recocido breve.

El enrollado de laminación de endurecimiento se lleva a cabo con el fin de corregir la forma de la chapa de acero o de evitar la generación de estiramiento hasta el límite de fluencia durante el procesado. Normalmente, se aplica el enrollado de laminación de endurecimiento a la proporción de reducción de aproximadamente 0,6 a 2 % con el fin de evitar el estiramiento hasta el límite de fluencia, al tiempo que se evita el deterioro de la aptitud de procesado (estiramiento) debido al procesado de enrollamiento. No obstante, en la presente invención, se evita la generación de estiramiento hasta el límite de fluencia incluso sin aplicación de enrollado de laminación de endurecimiento, y el deterioro de la aptitud de procesado es bajo incluso con una proporción de reducción relativamente elevada durante el enrollado de laminación de endurecimiento. Cuando se aplica enrollado de laminación de endurecimiento, resulta deseable fijar el intervalo de proporción de reducción en 5 % o menos.

Además, con el fin de asegurar la adhesividad del esmalte, es preferible, por ejemplo, aplicar una electrodeposición de Ni de aproximadamente 0,01 a 2 g/m² tras el enrollado en frío o tras el recocido.

40 Ejemplo

Se sometieron a enrollado en caliente los desbastes de colada continua que presentaban las composiciones químicas que se muestran en la Tabla 1, posteriormente a enrollado en frío, recocido y enrollado de laminación de endurecimiento en las condiciones que se muestran en la Tabla 2. La Tabla 3 muestra el estado de los nitruros, las propiedades mecánicas y las propiedades de esmaltado de las chapas de acero.

Se evaluaron las propiedades químicas por medio de ensayos de tracción especificados Ensayo N°. 5 de JIS. Se obtuvo un índice de envejecimiento (AI) imponiendo un pre-deformación de 10 % con una tensión y midiendo la diferencia de esfuerzos entre antes y después del envejecimiento a 100 °C durante 60 min.

Se evaluaron las propiedades de esmaltado después de las etapas de procesado que se muestran en la Tabla 4. Entre las propiedades de esmaltado, se evaluaron las propiedades de superficie de las burbujas y de los puntos negros por medio de observación visual bajo la condición de un tiempo de decapado prolongado de 20 min. Se evaluó la adhesividad del esmalte bajo la condición de un tiempo de decapado corto de 3 min. Debido a que el método de ensayo de adhesividad P.E.I. comúnmente empleado (ASTM C313-59) fue incapaz de detectar pequeñas diferencias en la adhesividad del esmalte, se evaluó la adhesividad del esmalte dejando caer un peso de 2,0 Kg con una cabeza esférica sobre una pieza de ensayo desde una altura de 1 m, midiendo el estado de exfoliación de la película de esmalte en la zona deformada usando agujas de sondeo 169, y calculando el porcentaje de zona no exfoliada. Se evaluó la resistencia frente a la escamación llevando a cabo el ensayo acelerado de escamación, en el

5

que se sometieron a pre-tratamiento tres chapas de acero durante un decapado de 3 min. sin inmersión de Ni, se glasea con un esmalte para el esmaltado directo de un revestimiento, se secaron, se cocieron durante 3 min. en un horno de cocción mantenido a 850 °C y que presentaba un punto de condensación de 50 °C, y se mantuvieron durante 10 h en un tanque a temperatura constante de 160 °C, y mediante la evaluación visual de la presencia o de otro modo de formación de escamas.

Como resulta evidente a partir de los resultados de la Tabla 3, las chapas de acero de acuerdo con la presente invención son chapas de acero para esmaltado vítreo que presentan una excelente aptitud para el procesado (estiramiento), resistencia al envejecimiento y propiedades de esmaltado.

Tabla 1

Nº.	Componentes químicos (% en masa)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	B	O
1	0,0020	0,011	0,32	0,009	0,018	0,002	0,0034	0,0023	0,041
2	0,0012	0,45	0,15	0,088	0,012	0,003	0,0029	0,0020	0,035
3	0,0008	0,005	0,30	0,002	0,011	0,001	0,0032	0,0025	0,062
4	0,0015	0,008	0,26	0,041	0,015	0,002	0,0045	0,0070	0,026
5	0,0016	0,005	0,28	0,015	0,026	0,005	0,0115	0,0075	0,033
6	0,0022	0,003	0,44	0,007	0,052	0,002	0,0035	0,003	0,044
7	0,0027	0,39	0,80	0,023	0,015	0,003	0,0020	0,0024	0,008
8	0,0018	0,006	0,30	0,083	0,015	0,006	0,0022	0,0034	0,010
9	0,0016	0,004	0,33	0,012	0,015	0,008	0,0041	0,0028	0,007
10	0,001	0,022	0,06	0,006	0,011	0,002	0,0052	0,0039	0,039
11	0,0006	0,005	0,26	0,019	0,023	0,001	0,0049	0,0055	0,024
12	0,0020	0,004	0,27	0,004	0,024	0,005	0,0057	0,0041	0,011
13	0,0014	0,002	0,38	0,026	0,016	0,003	0,0050	0,0040	0,034
14	0,0012	0,005	0,04	0,028	0,014	0,004	0,0042	0,0057	0,036
15	0,0035	0,008	0,22	0,010	0,011	0,003	0,0049	0,0033	0,029
16	0,0013	0,009	0,17	0,009	0,008	0,003	0,0054	0,0034	0,035
17	0,0012	0,004	0,12	0,009	0,002	0,002	0,0016	0,0013	0,022
18	0,0011	0,031	0,27	0,008	0,015	0,007	0,0032	0,0027	0,015
19	0,0016	0,005	0,30	0,004	0,012	0,002	0,0018	0,0013	0,026
20	0,0011	0,005	0,35	0,022	0,011	0,003	0,0020	0,0017	0,035
21	0,0022	0,003	0,30	0,010	0,019	0,008	0,0028	0,0022	0,008
22	0,0014	0,004	0,24	0,010	0,022	0,004	0,0022	0,0018	0,031
23	0,0018	0,005	0,18	0,009	0,015	0,002	0,0023	0,0016	0,042
24	0,0010	0,003	0,21	0,013	0,014	0,004	0,0020	0,0013	0,030
25	0,0060	0,003	0,32	0,015	0,012	0,003	0,0034	0,0015	0,031
26	0,0022	0,003	0,35	0,015	0,008	0,012	0,0016	0,0032	0,001

Tabla 2

Nº.	Condiciones de calentamiento durante el enrollado en caliente						Condiciones de enfriamiento del enrollado en caliente			Condiciones del enrollado en caliente		
	Intervalo de temperatura retenida 1		Intervalo de temperatura retenida 2		Velocidad de enfriamiento del Intervalo de Temperatura Retenida 1 al Intervalo de Temperatura Retenida 2 (°C/s)	Intervalo de temperatura retenida 3		Temp. Enfriam. (°C)	Tiempo de retención (min)	Proporción de reducción antes de la temp. Retención (%)	Temp. Retenida. (°C)	Tiempo de retención (min)
	Temp. (°C)	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Tiempo (min)		Temp. (°C)	Tiempo (min)					
1	1100	250	-	-	-	-	-	650	10	-	-	-
2	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	650	10	-	-	-
3	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	650	10	-	-	-
4	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	650	10	-	-	-
5	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	730	100	-	-	-
6	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	730	100	-	-	-
7	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	730	100	-	-	-
8	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	730	100	75	950	10
9	1100	250	-	-	-	-	-	650	10	-	-	-
10	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	650	10	-	-	-
11	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	650	10	-	-	-
12	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	650	10	-	-	-
13	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	730	100	-	-	-
14	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	730	100	-	-	-
15	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	730	100	-	-	-
16	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	730	100	75	950	10

N°.	Condiciones de calentamiento durante el enrollado en caliente								Condiciones de enfriamiento del enrollado en caliente			Condiciones del enrollado en caliente		
	Intervalo de temperatura retenida 1		Intervalo de temperatura retenida 2		Velocidad de enfriamiento del Intervalo de Temperatura Retenida 1 al Intervalo de Temperatura Retenida 2 (°C/s)	Intervalo de temperatura retenida 3		Temp. Enfriam. (°C)	Tiempo de retención (min)	Proporción de reducción antes de la Retención (%)	Temp. Retenida. (°C)	Tiempo de retención (min)		
	Temp. (°C)	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Tiempo (min)		Temp. (°C)	Tiempo (min)							
17	1100	250	-	-	-	-	-	-	650	10	-	-		
18	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	650	650	10	-	-		
19	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	650	650	10	-	-		
20	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	650	650	10	-	-		
21	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	730	730	100	-	-		
22	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	730	730	100	-	-		
23	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	730	730	100	-	-		
24	1080	360	1150	15	1,5	1030	30	730	730	100	75	950		
25	1100	250	-	-	-	-	-	650	650	10	-	-		
26	1100	250	-	-	-	-	-	650	650	10	-	-		

El símbolo “-” significa que no se aplica la condición

Tabla 3

N°	Propiedades mecánicas				Propiedades de envejecimiento			Propiedades de esmaltado		Marcas		
	NasEN / NasAIN	NasEN / N	Diámetro medio de grano (μm)	Proporción de precipitados finos	YP (MPa)	TS (MPa)	EI (%)	AI (MPa)	Resistencia a la escamación		Adhesividad (%)	Propiedades superficiales
1	5,2	0,43	0,02	90	186	316	54	30	Δ	95	Δ	Com.
2	3,3	0,20	0,09	10	375	523	33	50	O	92	Δ	Inv.
3	6,9	0,80	0,05	60	177	308	56	5	O	92	Δ	
4	12	0,48	0,05	70	251	385	48	30	O	93	Δ	Ref.
5	14	0,52	0,07	20	217	348	51	5	O	90	O	
6	8,8	0,90	0,10	7	200	330	50	1	O	94	O	
7	16	0,33	0,12	8	295	435	25	20	O	90	O	Inv.
8	26	0,82	0,14	8	339	477	39	2	O	100	●	
9	6,3	0,45	0,05	20	204	335	52	2	O	96	O	Com.
10	6,8	0,45	0,24	5	160	291	60	2	O	98	O	Inv.
11	6,8	1,00	0,19	40	209	341	52	0	●	96	O	
12	21	0,37	0,24	15	171	301	55	10	●	96	O	Ref.
13	> 50	0,90	0,12	80	220	353	49	1	●	98	●	
14	6,7	0,95	0,35	4	235	368	46	1	O	100	O	
15	24	0,77	0,28	2	190	320	54	3	●	98	●	Inv.
16	> 50	1,00	0,55	2	179	309	56	0	●	100	●	
17	4,1	0,22	0,08	30	171	302	59	10	O	95	Δ	Com.
18	8,2	0,48	0,19	10	197	328	53	8	O	98	O	Inv.

Nº	Propiedades mecánicas				Propiedades de envejecimiento			Propiedades de esmaltado		Marcas	
	NasEN / NasAIN	NasEN / N	Diámetro medio de grano (µm)	Proporción de precipitados finos	YP (MPa)	TS (MPa)	EI (%)	AI (MPa)	Resistencia a la escamación		Adhesividad (%)
19	6,7	0,74	0,06	50	166	296	56	6	O	98	O
20	> 50	0,48	0,14	20	204	336	52	7	O	95	O
21	25	1,00	0,06	20	205	336	45	0	O	100	O
22	9,1	1,00	0,13	5	179	310	56	2	O	100	O
23	14	0,41	0,31	5	181	312	57	5	●	98	●
24	> 50	0,83	0,14	4	182	314	56	0	●	100	●
25	5,3	0,20	0,04	80	222	322	53	70	O	85	X
26	8,1	0,43	0,07	30	212	312	50	40	O	80	X

● : muy buenas, O: buenas, Δ: nivel convencional, X: pobres

Inv: Ejemplos de la invención, Ref: Ejemplos de referencia, Com: Ejemplos comparativos.

Tabla 4

Etapas de procesado		Condiciones
1	Desengrasado	Desengrasado alcalino
2	Enjuague con agua caliente	
3	Enjuague con agua	
4	Decapado	H ₂ SO ₄ a 15 %, 75 °C x inmersión de 3 ó 20 min.
5	Enjuague con agua	
6	Tratamiento con Ni	NiSO ₄ a 2 %, 70 °C x inmersión de 3 min.
7	Enjuague con agua	
8	Neutralización	Na ₂ CO ₃ a 2 %, 75 °C x inmersión de 5 min.
9	Secado	
10	Glaseado	Glaseado directo de un revestimiento, espesor de 100 µm
11	Secado	160 °C x 10 min.
12	Cocción	840 °C x 3 min.

5 Las chapas de acero de acuerdo con la presente invención presentan una buena aptitud de procesado y además satisfacen todas los requisitos en cuanto a resistencia a la formación de escamas, adhesividad del esmalte y propiedades superficiales que se precisan para una chapa de acero para esmaltado vítreo. En particular, la presente invención hace posible una reducción de costes importante y presenta una gran importancia industrial, ya que hace viable la producción de una chapa de acero que presenta una excelente aptitud de procesado y resistencia al envejecimiento con recocido con descarbonización o con recocido con descarbonización y desnitrificación, que se puede aplicar a un acero convencional de alto contenido en oxígeno sin necesidad de que contenga elementos costosos tales como Ti o Nb.

REIVINDICACIONES

1.- Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelentes propiedades de aptitud de procesado, envejecimiento y esmaltado, conteniendo dicha chapa de acero, en masa,

C: 0,0050 % o menos,

5 Si: 0,50 % o menos,

Mn: de 0,005 a 1,0 %,

P: de $10 \times (B-11/14xN)$ a 0,10 %,

S: 0,080 % o menos,

Al: 0,050 % o menos,

10 N: de 0,0005 a 0,020 %

B: de $0,60 \times N$ a 0,020 %, y

O: de 0,002 a 0,0800 %

15 siendo el equilibrio Fe e impurezas inevitables, y conteniendo además la chapa de acero nitruros simples o compuestos que presentan un diámetro de 0,02 a 0,50 μm que contienen B o Al, y que tienen un diámetro medio de 0,080 μm o mayor, y siendo la proporción del número de nitruros de diámetro 0,050 μm o menor con respecto al total de dicho nitruros de 10 % o menos.

2.- Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado, conteniendo dicha chapa de acero, en masa,

C: 0,0025 % o menos,

20 Si: 0,050 % o menos,

Mn: de 0,10 a 0,50 %,

P: de $10 \times (B-11/14xN)$ a 0,030 %,

S: 0,030 % o menos,

Al: 0,010 % o menos,

25 N: de 0,0035 a 0,0060 %

B: de $0,60 \times N$ a 0,0060 %, y

O: de 0,005 a 0,0450 %, y

30 siendo el equilibrio Fe e impurezas inevitables, y conteniendo además la chapa de acero nitruros simples o compuestos que presentan un diámetro de 0,02 a 0,50 μm que contienen B o Al, y que tienen un diámetro medio de 0,080 μm o mayor, y siendo la proporción del número de nitruros de diámetro 0,050 μm o menor con respecto al total de dicho nitruros de 10 % o menos.

3.- Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado, conteniendo dicha chapa de acero, en masa,

C: 0,0025 % o menos,

35 Si: 0,050 % o menos,

Mn: de 0,10 a 0,50 %,

P: de $10 \times (B-11/14xN)$ a 0,030 %,

S: 0,030 % o menos,

Al: 0,010 % o menos,

40 N: de 0,0005 a 0,0033 %

B: de $0,60 \times N$ a $0,90 \times N$ %, y

O: de 0,005 a 0,0450 %, y

- siendo el equilibrio Fe e impurezas inevitables, y conteniendo además la chapa de acero nitruros simples o compuestos que presentan un diámetro de 0,02 a 0,50 μm que contienen B o Al, y que tienen un diámetro medio de 0,080 μm o mayor, y siendo la proporción del número de nitruros de diámetro 0,050 μm o menor con respecto al total de dicho nitruros de 10 % o menos.
- 5 4.- Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicha chapa de acero además contiene uno o más de Nb, V, Ti, Ni, Cr, Se, As, Ta, W, Mo y Sn en 0,030 % en masa o menos en total.
- 10 5.- Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, satisfaciendo dicha chapa de acero la siguiente expresión:
- (la cantidad de N existente como BN) / (la cantidad de N que existe como AlN) \geq 10,0.
- 15 6.- Una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, satisfaciendo dicha chapa de acero la siguiente expresión:
- (la cantidad de N existente como BN) / (contenido de N) \geq 0,50.
- 7.- Un método para producir una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado, que se caracteriza por:
- 20 retener un desbaste que contiene los componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el intervalo de temperatura de 900 a 1.100 °C (Intervalo de Temperatura Retenida 1) durante 300 min. o más antes de comenzar el enrollado en caliente;
- posteriormente retenerlo en un intervalo de temperatura no menor que 50 °C mayor que dicha temperatura retenida (Intervalo de Temperatura Retenida 2) durante 10 a 30 min.;
- 25 posteriormente enfriarlo hasta un intervalo de temperatura no menor que 50 °C inferior a dicha temperatura retenida (Intervalo de Temperatura Retenida 3) a una velocidad de enfriamiento de 2 °C/s. o menos;
- retenerlo en el Intervalo de Temperatura Retenida 3 durante 10 min. o más; y
- posteriormente comenzar el enrollado en caliente.
- 30 8.- Un método para producir una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el enrollado en caliente se controla bajo la condición del período de tiempo desde el momento en el que termina el enrollado de la chapa de acero enrollada en caliente a una temperatura de 700 a 750 °C en un proceso de enrollado en caliente hasta el momento en el que la temperatura de dicha chapa de acero alcanza 550 °C o menos durante 20 minutos o más.
- 35 9.- Un método para producir una chapa de acero para esmaltado vítreo que presenta excelente aptitud de procesado, propiedades de envejecimiento y propiedades de esmaltado de acuerdo con la reivindicación 7 ó 8, en el que la chapa de acero enrollada en caliente se mantiene dentro del intervalo de temperatura de 900 a 1.200 °C durante 2 minutos o más, no disminuyendo la temperatura de dicha chapa de acero hasta 900 °C o menos cuando la proporción de reducción alcanza 50 % o más después de comenzar en enrollado en caliente, y posteriormente se da
- 40 comienzo de nuevo al enrollado en caliente.