(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 383 168**

(51) Int. CI.:
C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/16 (2006.01)
C21D 8/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **01200567 .4**
(96) Fecha de presentación: **16.02.2001**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1233079**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **21.08.2002**

(54) Título: **Chapa delgada de acero esmaltado, reducido en frío, y una estructura esmaltada que comprende un componente de una chapa delgada de acero parecida**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2012

(73) Titular/es:
Tata Steel IJmuiden BV
P.O. Box 10000
1970 CA IJmuiden , NL

(72) Inventor/es:
Van Benschop, Lambertus Jacobus

(74) Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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 delgada de acero esmaltado, reducido en frío, y una estructura esmaltada que comprende un componente de una chapa delgada de acero parecida

La invención se refiere a una chapa delgada de acero esmaltado, reducido en frío.

Una chapa delgada de acero esmaltado, reducido en frío, se usa frecuentemente para fabricar productos tales como aparatos domésticos. Durante la fabricación de tales productos, el material de la chapa delgada de acero está normalmente revestido con una capa de esmalte. Es deseable, entonces, obtener una capa de esmalte con buena adherencia a la chapa delgada de acero, y como máximo únicamente unos pocos defectos visibles tales como el aspecto de escamas. Se sabe que la resistencia a la formación de escamas se puede mejorar mediante el efecto sinérgico del contenido de boro y de nitrógeno en la chapa delgada de acero reducido en frío, cuando en la chapa delgada de acero está presente el boro en una cantidad de 83 ppm en peso o más, y el nitrógeno en una cantidad de 89 ppm en peso, o más.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una chapa delgada alternativa de acero esmaltado. Es otro objeto de la invención proporcionar una chapa delgada barata de acero esmaltado que sea adecuada para un esmalte blanco. Es otro objeto de la invención proporcionar una chapa delgada de acero esmaltado con un equilibrio mejorado en el comportamiento del esmaltado y en las propiedades mecánicas, en particular la elongación.

La chapa delgada de acero esmaltado, reducido en frío, según la invención consiste en, (en ppm en peso, a no ser que se indique otra cosa)

$5 \leq C \leq 90$;

$0{,}10 \leq Mn \leq 0{,}50$ (% en peso);

$Al_{as} \leq 300$ (Al soluble en ácido);

$O \leq 35$;

$30 \leq N \leq 110$;

$B_{mín} \leq B \leq B_{máx}$;

en la que $B_{mín} = N \times 0{,}80 \times 10{,}8/14$, y $B_{máx} = N \times 10{,}8/14 + 83/6$;

$50 \leq P \leq 160$; junto con

$Cu_{mín} \leq Cu \leq Cu_{máx}$;

en la que $Cu_{mín} = P \times 1{,}00 \times 63{,}6/31$ y $Cu_{máx} = P \times 2{,}00 \times 63{,}6/31$; siendo el resto Fe y las impurezas inevitables y/o involuntarias.

Con ello, se proporciona una chapa delgada de acero esmaltado, con un mínimo de elementos aleantes, que tiene propiedades de embutición profunda que son suficientemente buenas. Después de aplicar y cocer el esmalte blanco, la chapa delgada de acero está esencialmente exenta de defectos de escamas, y la adherencia del esmalte es satisfactoria.

El documento JP 57104627 se refiere a la fabricación de una plancha de acero suave, laminado en frío, con superior capacidad de conformado por presión mediante recocido continuo. Según esta publicación, un planchón de acero consistente en ≤0,010 de C; 0,05 - 0,30% de Mn; ≤0,070% de Al sol.; ≤0,0050% de N; 0,0010 – 0,0050% de B, y el resto Fe con las inevitables impurezas se lamina en caliente a 850 – 900ºC de temperatura de acabado y se bobina a 500 – 720ºC. Esta bobina laminada en caliente se descascarilla, se lamina en frío con una relación de reducción normal ≥60% y es recocida de forma continua.

La publicación no se refiere a un acero esmaltado, y no hace mención del efecto combinado del B y el N, y del P y el Cu. No describe al Cu como un elemento aleante.

El documento US 4.576.657 se refiere a un procedimiento para fabricar un chapa de acero laminado en frío que tiene una excelente capacidad de conformado por presión, que supera los inconvenientes de la técnica anterior en la producción de la chapa de acero laminado en frío para trabajarla a presión, y hace posible el tratamiento a una temperatura de 800 – 1.100ºC, que es mucho más baja que la de la técnica anterior. Esta publicación no se refiere a un acero esmaltado y, en particular, no hace mención del efecto combinado del B y el N, y del P y el Cu. Guarda silencio de la presencia del Cu como elemento aleante.

El documento JP 08199299 se refiere a un acero para esmaltar con porcelana, excelente en su resistencia a la formación de escamas, con resistencia a la formación de motas negras, y con resistencia al envejecimiento. Según

esta publicación, el acero tiene una composición consistente en, ≤0,004% de C; ≤0,2% de Mn; 0,003 – 0,025% de P; ≤0,02% de S; 0,006 – 0,05% de Cu; ≤0,004% de N; ≤0,03% de O, >0,02% de B, dando las proporciones en peso, y el resto Fe con las inevitables impurezas.

El contenido de B en el acero de la descripción es superior a 0,002%, que corresponde a 200 ppm. Según esta publicación, es más deseable establecer la relación Cu/P en 3 – 5, como un intervalo deseable.

La combinación de B y N en el acero de la invención hace posible la formación de precipitados que ayudan a suprimir la formación de escamas. Con el fin de suprimir suficientemente la formación de defectos de escamas, la relación atómica de B/N será de más de 0,80. Se ha descubierto que las propiedades mecánicas, en particular las propiedades de embutición profunda, son mejores si la cantidad de exceso de B, por encima de la relación atómica B/N de 1,00, se limita, como máximo, a 83/6 ppm en peso. La temperatura de recristalización también es inferior en ese caso, Por eso, cuando el contenido de B exceda el $B_{máx}$, las propiedades mecánicas se deterioran innecesariamente. Actualmente, se cree que este deterioro está relacionado con la presencia en la matriz de acero de B soluble en ácido.

El oxígeno puede estar presente en la chapa de acero después del procedimiento de fabricación del acero por inyección de oxígeno, habitualmente hasta una cantidad de 35 ppm.

En una realización, el oxígeno no se añade en cantidades extra, ya que podría formar precipitados innecesarios que son desfavorables para las propiedades mecánicas.

La cantidad de Al soluble en ácido (Al_{as}) se limitará, como máximo, a 300 ppm. Las propiedades de embutición profunda pueden mejorar en la medida en que la cantidad de Al_{as} se mantenga tan baja como sea posible, preferiblemente por debajo de 150 ppm. La cantidad total de Al que puede estar presente en el acero depende principalmente del contenido de oxígeno. La cantidad total de Al es, preferiblemente, lo suficientemente alta como para ligar esencialmente todo el oxígeno que está presente en la chapa de acero.

El Mn es importante para formar precipitados de MnS, y precipitados de MnO en el caso de que no todo el oxígeno esté ya unido al Al. En la chapa de acero, el S puede ser, y en la práctica estar presente, como un elemento involuntario. Se obtiene un efecto significativo cuando al menos el 0,10%, en peso, de Mn está presente en la chapa de acero. Preferiblemente, la cantidad de Mn es de al menos el 0,23% en peso para sacar una completa ventaja de este elemento aleante. Sin embargo, para mantener una suficiente capacidad de embutición profunda de la chapa de acero, el contenido de Mn se deberá mantener a un máximo de 0,50% en peso.

La chapa de acero contiene también:

$50 \leq P \leq 160$; junto con

$Cu_{mín} \leq Cu \leq Cu_{máx}$;

en la que $Cu_{mín} = P \times 1{,}00 \times 63{,}6/31$ y $Cu_{máx} = P \times 2{,}00 \times 63{,}6/31$. Con ello, se conserva la calidad de la chapa de acero durante la operación de decapado. La relación atómica Cu/P óptima dependerá de la velocidad de la chapa en la unidad de decapado. Cuando la relación atómica Cu/P pueda estar situada entre 1,00 y 2,00, la relación atómica se puede optimizar libremente a las condiciones concretas de decapado de la línea de decapado existente.

Sin embargo, se prefiere una relación atómica Cu/P entre 1,00 y 1,50 ya que, bajo esta condición, en la mayoría de los casos, el comportamiento del decapado es suficientemente bueno con menos Cu añadido a la aleación.

Se prefiere que $B_{mín} = N \times 0{,}90 \times 10{,}8/14$. Con ello, la relación atómica B/N es superior a 0,90. Con ello, es mejor asegurar que realmente todo el nitrógeno esté precipitado con el B.

Se prefiere más que $B_{min} = N \times 1{,}00 \times 10{,}8/14$. Con ello, la relación atómica B/N es superior a 1,00. Se ha descubierto que un pequeño exceso de B puede ser tolerado en lo que respecta a las propiedades mecánicas, con la ventaja de asegurar que todo el N está realmente precipitado. Con ello, la formación de escamas está esencialmente suprimida por completo.

En una realización, la chapa de acero comprende:

$45 \leq N \leq 110$. Se ha descubierto que la formación de defectos en forma de escamas se suprimirá mejor si la cantidad de N presente en la chapa de acero es de al menos 45 ppm.

En una realización, la chapa de acero comprende menos de 89 ppm de N. Se ha descubierto que entonces la cantidad de B añadido se puede reducir, mientras que, no obstante, la formación de defectos en forma de escamas se reduce suficientemente.

En una realización, en la que la chapa de acero comprende menos de 89 ppm de N, se prefiere que $B_{máx} = N \times 1{,}20 \times 10{,}8/14$. Manteniendo la relación atómica B/N inferior, o igual, a 1,20, las propiedades mecánicas se mantienen

próximas a sus valores óptimos. Se prefiere más, mantener la relación atómica B/N inferior, o igual, a 1,10. Con ello, se asegura incluso mejor que no hay ningún efecto que deteriore las propiedades mecánicas como resultado de la adición de B.

En una realización, el $Cu_{máx}$ = P x 1,50 x 63,6/31.

En una realización preferida, la cantidad máxima de C en la chapa de acero es de 50 ppm en peso. Con ello, las propiedades de envejecimiento se adecuan mejor. En una realización más preferida, la cantidad máxima de C es 40 ppm. En una realización todavía más preferida, la cantidad de C en la chapa de acero es inferior a 30 ppm en peso. Con ello, se maximiza el reforzamiento de la chapa de acero por envejecimiento.

En una realización de la invención, la chapa de acero esmaltado, reducido en frío, tiene una composición de C, Mn, Al, S, N, B, Cu, P en las condiciones anteriormente especificadas, siendo el resto Fe y las impurezas inevitables y/o involuntarias, tales como O, Si.

En una realización de la invención, la chapa de acero como la descrita anteriormente, tiene un tamaño de grano, según ASTM, de 9,5 unidades o menos. Con ello, se consiguen las propiedades mecánicas y las propiedades de decapado.

En una realización, el límite de elasticidad está entre 140 MPa y 190 MPa, la resistencia a la tracción está entre 270 MPa y 350 MPa, y la elongación a rotura es de al menos el 35%, todos los números medidos en la dirección del corte transversal al laminado en el recocido, sin envejecer, y la condición de laminación de temple del 1%. Con estas propiedades mecánicas, el acero esmaltado es lo suficientemente adecuado para la mayoría de las aplicaciones de embutición profunda. La chapa de acero puede tener un valor r (a 90º respecto a la dirección de laminación) superior a 1,85, y/o un valor n que excede de 0,233.

La invención es aplicable a una estructura esmaltada que comprende al menos un componente hecho de la chapa de acero anteriormente descrita, provista de una capa de esmalte.

La invención se explicará según algunas realizaciones de la invención.

La chapa de acero esmaltado, reducido en frío, se puede producir preparando una masa fundida adecuada de acero y colando la masa fundida en un planchón. El procedimiento de producción puede incluir operaciones de laminación en caliente del planchón, decapado del producto laminado, laminación en frío, recocido, y efectuar una laminación de temple. En particular, la laminación en frío se puede aplicar en una reducción que excede del 50%, o que excede del 70%, y en una realización que no excede el 90%. En particular, el recocido se puede realizar a una temperatura entre la temperatura de recristalización de la chapa laminada y la temperatura Ar_3. El recocido se puede realizar como recocido en bobina, recocido continuo, o cualquier tipo de recocido. En particular, la laminación de temple se puede realizar con una reducción entre el 0,5% y el 2%. Las realizaciones de la invención no están, sin embargo, limitadas a estas operaciones y condiciones.

Se proporcionaron las masas fundidas en laboratorio con diversas composiciones determinadas, usando análisis espectrométrico, y que se muestran en la Tabla I, en ppm en peso, excepto para el Mn en el que se usa % en peso.

Tabla I

Tipo	C	Mn	O	Al	Al_{as}	B	N	B/N	Si	Cu	P	S
Ref.	35	0.44	19	180	150	0	32	0	70	220	70	350
1	26	0.45	20	140	100	64	92	0.90	80	230	70	80
2	26	0,42	33	40	0	73	83	1,14	40	260	70	90

Para referencia, también se incluye en la Tabla I la relación atómica B/N.

Se añadió B a la masa fundida en forma de FeB, y después de que se había añadido Al y Mn. La composición de las masas fundidas se determinaron usando análisis espectrométrico de las masas fundidas. La cantidad de C en estos tipos de acero (entre 20 y 30 ppm), se puede conseguir en la mayoría de las factorías que hacen acero mediante soplado de oxígeno.

Se colaron las masas fundidas y se laminaron en caliente, con una temperatura de acabado de 930ºC. Luego, estas chapas se enfriaron a una velocidad de 20ºC/s, y se bobinaron a una temperatura de 690ºC.

Después de enfriar la bobina, las chapas se decaparon a una temperatura de 70ºC, y se laminaron en frío con tres reducciones del 75%, 89%, y 85% (que corresponden a los respectivos espesores de 1,0 mm, 0,8 mm, y 0,6 mm) para cada tipo.

La temperatura de recristalización para el recocido de bobinas cerradas se determinó para cada tipo de las diversas reducciones, usando una tasa de calentamiento de 2,4 x 10^{-5} /s en NH_x. Cada muestra se calentó a una cierta temperatura, y se enfrió, y se calentó sucesivamente a una temperatura de 10º por encima de la temperatura previa. Después de cada paso de enfriamiento, se realizó un estudio microscópico de la microestructura de la muestra para determinar si se ha producido la recristalización. Las temperaturas de recristalización así halladas se dan en ºC, en la siguiente Tabla II.

Tabla II

	Reducido en frío en:		
Tipo	75%	80%	85%
Ref.	640	640	640
1	640	640	640
2	610	620	620

Se ha descubierto que la presencia de B no da como resultado un aumento de la temperatura de recristalización. Se cree que esto va a ser el resultado de que no hay B libre presente en las chaspas de acero.

Después de la reducción en frío, cada tipo de chapa así obtenida, y laminada, fue recocida en bobina cerrada a 640ºC usando una tasa de calentamiento de 2,4 x 10^{-5} /s, y después de enfriar a temperatura ambiente, fue sometida a continuación a una laminación de temple con un 1% de reducción.

La estructura final de grano en el corte transversal de la dirección de laminación, se determinó después de la laminación en frío, el recocido, y la laminación de temple con un 1% de reducción, según la norma ASTM. Los resultados se dan en la siguiente Tabla III, en unidades ASTM

Tabla III

	Reducido en frío en:		
Tipo	75%	80%	85%
Ref.	9,5	9,5	10
1	9,0	9,5	9,5
2	9,0	9,0	9,0

Se aplicó esmalte blanco a estas chapas de acero usando diversas temperaturas de cocción entre 780 y 860ºC. La chapa de acero de referencia mostró una gran abundancia de escamas después de la aplicación del esmalte blanco, mientras que ninguna de las chapas de acero de los tipos 1 ó 2 sufrieron defectos de escamas visibles. Esto muestra que en la chapa laminada en frío, incluso un bajo contenido de 64 ppm de B puede ser suficiente para suprimir la formación de escamas, mientras que la cantidad de B se adapte cuidadosamente a la cantidad de N que está presente en la chapa de acero. También, la adherencia del esmalte blanco fue excelente.

La siguiente Tabla IV muestra los resultados de los ensayos mecánicos de las chapas de acero no envejecido y sometido a laminación de temple (1%). Los resultados son los resultados medios obtenidos sobre chapas reducidas en frío un 75, 80 y 85%, medidos en la dirección transversal, según la Euronorm que usa una pequeña varilla sacada de la chapa. R_p indica el límite elástico, R_m es la resistencia a la tracción, A_g es la elongación uniforme, y $A80$ es la elongación a rotura. También se da el valor r transversal (90º) y el valor n.

Tabla IV

Tipo	R_p MPa	R_m MPa	A_g %	$A80$ %	r	n
Ref.	195	320	22	31	1,48	0,214
1	162	301	26	38	1,94	0,241
2	160	296	26	37	2,07	0,243

Ambos tipos, 1 y 2, que son realizaciones de la invención, tienen mejores propiedades mecánicas que la chapa de acero de referencia. Los porcentajes de elongación del tipo 1 de acero exceden los del tipo 2. El tipo 1 contiene más Al_{as} que el tipo 2, el tipo 1 tiene todavía propiedades mecánicas ligeramente mejores. La presente interpretación es que esto muestra el comienzo del efecto adverso del B en exceso, ya que en el tipo 2, tanto la cantidad absoluta de B como la relación atómica B/N son superiores a las del tipo 1.

También se ha preparado una realización de la chapa de acero esmaltado, según la invención, en una planta de producción. La composición analizada espectroscópicamente se da en la Tabla V.

Tabla V

Tipo	C	Mn	O	Al	Al_{as}	B	N	B/N	Si	Cu	P	S
3	50	0,29	20	260	230	59	60	1,27	10	250	100	130

La masa fundida colada se laminó en caliente a una reducción en frío del 80%, y un espesor final de 0,9 mm. La chapa de acero laminado en frío se recoció en bobina a una temperatura de 650ºC y, a continuación, se enfrió a temperatura ambiente y se sometió a laminación de temple a un 0,8%. El tamaño de grano en el corte transversal a la dirección de laminación se determinó que era de 9,0 unidades ASTM usando la norma ASTM.

Se determinaron las propiedades mecánicas de esta chapa de acero en el corte transversal a la dirección de laminación como se hizo con las anteriores masas fundidas en laboratorio. Los resultados se muestran en la Tabla VI.

Tabla VI

Tipo	R_p MPa	R_m MPa	A_g %	$A80$ %	r	n
3	162	297	24	45	1,97	0,220

La resistencia a la formación de escamas es tan buena como la de la masa fundida en laboratorio, y la adherencia del esmalte es buena.

REIVINDICACIONES

1. Una chapa delgada de acero esmaltado, reducido en frío según la invención, consiste en, (en ppm en peso, a no ser que se indique otra cosa)

$5 \leq C \leq 90$;

$0,10 \leq Mn \leq 0,50$ (% en peso);

$Al_{as} \leq 300$ (Al soluble en ácido);

$O \leq 35$;

$S \leq 350$;

$30 \leq N \leq 110$;

$B_{mín} \leq B \leq B_{máx}$;

en la que $B_{mín} = N \times 0,80 \times 10,8/14$, y $B_{máx} = N \times 10,8/14 + 83/6$;

$50 \leq P \leq 160$; junto con

$Cu_{mín} \leq Cu \leq Cu_{máx}$;

en la que $Cu_{mín} = P \times 1,00 \times 63,6/31$ y $Cu_{máx} = P \times 2,00 \times 63,6/31$; siendo el resto Fe y las impurezas inevitables y/o involuntarias.

2. Una chapa de acero según la reivindicación 1, en la que $B_{mín} = N \times 0,90 \times 10,8/14$.

3. Una chapa de acero según la reivindicación 1 ó 2, en la que $B_{mín} = N \times 1,00 \times 10,8/14$.

4. Una chapa de acero según la reivindicación 1, 2 ´3, en la que $45 \leq N \leq 110$.

5. Una chapa de acero según la reivindicación 1, 2 ´3, en la que $30 \leq N \leq 89$.

6. Una chapa de acero según la reivindicación 5, en la que $B_{máx} = N \times 1,20 \times 10,8/14$.

7. Una chapa de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que $P \times 1,50 \times 63,6/31$.

8. Una chapa de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la cantidad máxima de C es de 30 ppm en peso.

9. Una chapa de acero esmaltado, reducido en frío, que tiene una composición de C, Mn, Al, S, N, B, Cu, P en las cantidades especificadas en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, siendo el resto Fe e impurezas inevitables y/o involuntarias, tales como O, Si.

10. Una chapa de acero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tamaño de grano según ASTM es de 9,5 unidades o menos.

11. Una chapa de acero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el límite elástico está entre 140 MPa y 190 MPa, la resistencia a la tracción está entre 270 MPa y 350 MPa, y la elongación a rotura es de al menos el 35%.