

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 384**

51 Int. Cl.:  
**C22C 38/14** (2006.01)  
**C22C 38/00** (2006.01)  
**C22C 38/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **99912105 .6**  
96 Fecha de presentación: **05.04.1999**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1028172**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2000**

54 Título: **Chapa de acero laminada en frío con una excelente aptitud para ser templada por cocción**

30 Prioridad:  
**30.06.1998 JP 18434698**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.11.2012**

73 Titular/es:  
**NIPPON STEEL CORPORATION (100.0%)**  
**6-1, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku**  
**Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:  
**TANIGUCHI, HIROKAZU;**  
**YAMAZAKI, KAZUMASA y**  
**GOTO, KOICHI**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 391 384 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).

**DESCRIPCION**

Chapa de acero laminada en frío con una excelente aptitud para ser templada por cocción

5 CAMPO TECNICO

La presente invención se refiere a una chapa de acero, más particularmente a una chapa de acero laminada en frío con una templabilidad por cocción perfeccionada.

10 ANTECEDENTES

Por ejemplo, las patentes japonesas "Laid open" ("en fase de exposición pública") n<sup>os</sup> 141526/1980 y 141555/1980 describen un método para mejorar la templabilidad de las chapas de acero laminadas en frío. Específicamente, con respecto a los aceros conteniendo niobio, se conoce un método en donde el niobio se añade en una cantidad que depende del contenido de carbono, nitrógeno y aluminio en el acero para limitar, en términos de %, el niobio/(carbono en solución sólida + nitrógeno en solución sólida) hasta un cierto margen, regulando con ello el contenido de carbono en solución sólida y el contenido de nitrógeno en solución sólida en las chapas de acero y, adicionalmente, regulando el margen de enfriamiento después del recocido. Otro método conocido en la técnica es aquel en el cual el titanio y el niobio se añaden en combinación para preparar una chapa de acero que tenga una excelente templabilidad a la cocción (patente japonesa laid open n<sup>o</sup> 45689/1986). La mera regulación del contenido de carbono en la solución sólida hasta un cierto margen, sin embargo, conduce a solamente una expectativa de una mejora en la templabilidad por cocción de aproximadamente 30 MPa como máximo. Un aumento en la cantidad de carbono en la solución sólida con el fin de perfeccionar más los resultados de templabilidad por cocción dan como resultado una templabilidad deteriorada con el envejecimiento, lo cual provoca el problema de que presionando después del almacenamiento durante un largo período de tiempo ocasiona un patrón de bandas llamadas "líneas de Lüders". Por este motivo, el conseguir tanto una excelente templabilidad a la cocción como también una excelente templabilidad con la edad, ha sido considerado como difícil y de esta forma ha sido un problema sin ser solucionado durante muchos años.

30 Frente a esto, las publicaciones de las patentes japonesas laid-open n<sup>os</sup> 109927/1987 y 120217/1992 describen que tanto la templabilidad por cocción como la templabilidad con la edad, se consiguen empleando el molibdeno. De acuerdo con el descubrimiento de los presentes inventores, estos métodos especifican solamente el margen del contenido de molibdeno como elemento aditivo. De hecho, sin embargo, los métodos propuestos son técnicamente muy poco seguros debido a que el efecto contemplado puede ser alcanzado en algunos casos y no puede alcanzarse en otros casos, en función del contenido de carbono y de los contenidos de titanio y de niobio. Por ejemplo, en la técnica antigua con respecto a la adición de molibdeno, se ha encontrado una mera descripción de manera que la cantidad de molibdeno añadido está en el margen desde un 0,001 hasta un 3,0%, ó en el margen desde un 0,02 hasta un 0,16%. Es decir, en los métodos antiguos, solamente es aceptado el empleo único del molibdeno. La sola regulación de la cantidad de molibdeno añadido no puede proporcionar un efecto constante, y el nivel del efecto de cocción es de 50 MPa en algunos casos y llega a ser tan bajo como 10 MPa en otros casos.

Por otra parte, en el mercado, el alumbrado de automóviles ha conducido a una demanda cada vez mayor de un perfeccionamiento en la templabilidad por cocción, y además, han sido requeridos por la técnica una templabilidad por cocción perfeccionada y un retraso por envejecimiento.

45 La patente JP-A-7-188 856 describe una chapa de acero laminada en frío con una excelente característica de retraso del envejecimiento a temperatura ordinaria, y de templabilidad por cocción, en la cual se añade Mo a un acero ultrabajo en carbono, y por lo menos se añade a uno de Ti y Nb en una cantidad controlada de manera que se regula el contenido de carbono en solución sólida, de 15 a 50 ppm.

50 DESCRIPCION DE LA INVENCION

Es un objeto de la presente invención el proporcionar una chapa de acero laminado en frío que tenga mejorada simultáneamente la templabilidad por cocción y el retraso del envejecimiento, y pueda asegurar un nivel estable del templado por cocción, y además tenga una mayor templabilidad por cocción que el producto de la técnica antigua.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una chapa de acero Nb-Ti-IF laminado en frío, el cual comprende en peso :

- 60 Carbono: de un 0,0013 hasta un 0,007 % ,
- Silicio: desde un 0,001 hasta un 0,08%,
- Manganeso: desde un 0,01 hasta un 0,9%
- Fósforo: desde un 0,001 hasta un 0,10%
- Azufre: no mayor de 0,030%,
- 65 Aluminio: desde un 0,001 hasta un 0,1%, y
- Nitrógeno: no más de un 0,01%, comprendiendo además esta chapa de acero:

Titanio: desde un 0,001 hasta un 0,025%, y  
 Niobio: desde un 0,001 hasta un 0,040%,

Los contenidos de titanio y niobio satisfacen el valor k definido por la siguiente fórmula:

$$k = \%C - 12/93 \times \%Nb - 12/48 \times (\%Ti - 48/14 \times \%N) \geq 0,0008$$

en donde  $\%Ti - 48/14 \times \%N > 0$ ,

dicha chapa de acero contiene molibdeno como un aditivo a un nivel que satisface las siguientes fórmulas:

$$0,005 \leq \%Mo \leq 0,25$$

10 y

$$0,1 \times \sqrt{k} \leq \%Mo \leq 5 \times \sqrt{k}$$

en donde k es como se ha definido más arriba, y opcionalmente contiene boro en un nivel que satisface la fórmula siguiente

$$15 \quad 0,005 \times \sqrt{k} \leq \%B \leq 0,08 \times \sqrt{k}$$

en donde k es como se ha definido más arriba,

$\%Mo/300 \leq \%B \leq \%Mo/4$ , siendo el resto, hierro e impurezas inevitables, en donde la chapa de acero Nb-Ti-IF laminado en frío tiene un valor de templado por cocción no inferior a 50 MPa, el cual es la diferencia entre el límite de elasticidad después de haber sido estirado en un 2%, y mantenido a 170 °C durante 20 minutos y la resistencia medida con un 2% de estirado, una elongación del punto de elasticidad no mayor de 0,02% en un ensayo de tracción después de haber sido mantenido a 40 °C durante 70 días

y una densidad de dislocación de 50 a 3.000 bandas de dislocación por  $\mu m^2$  de un campo plano

#### BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

25 La figura 1 es un diagrama que ilustra la relación entre el contenido de molibdeno y un valor k en la chapa de acero laminados en frío, de acuerdo con la presente invención; y  
 La figura 2 es un diagrama que ilustra la relación entre el contenido de boro y un valor k en la chapa de acero laminados en frío, de acuerdo con la presente invención.

#### MEJOR FORMA DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

35 Las chapas de acero laminadas en frío contempladas en la presente invención incluyen chapas de acero laminadas en frío y láminas de acero chapadas que han sido chapadas por inmersión en caliente o electrochapadas con zinc o similares. El acero puede obtenerse mediante cualquier proceso de producción empleando un convertidor, un horno eléctrico, un horno de hogar abierto o similares, y puede estar en forma de, por ejemplo, una placa preparada por fundición en un molde seguido de un desbastado, o una placa preparada mediante fundición en continuo.

40 Los presentes inventores han efectuado varios estudios con la vista puesta en la mejora de la templabilidad por cocción de chapas de acero laminado en frío, y como resultado, han obtenido inesperados descubrimientos que se describen más adelante, los cuales han conducido a completar la presente invención.

45 Como se describe más arriba para las chapas de acero laminados en frío convencionales, el nivel de endurecimiento por cocción es bajo aunque la chapa de acero laminado en frío tenga una templabilidad por cocción. Para algunas chapas de acero laminadas en frío convencionales, la propiedad por envejecimiento es pobre. Además para algunas chapas de acero laminadas en frío convencionales la sola adición de uno o de todos o más convencionales formadores de carburo seleccionados entre el molibdeno, el cromo, el vanadio, y el tungsteno no puede proporcionar un efecto estable. Por lo tanto ha sido difícil proporcionar tanto una buena templabilidad por cocción como una buena propiedad por envejecimiento, para más de 60 días.

50 Los presentes inventores han descubierto que la cantidad de molibdeno añadido está correlacionada con la cantidad de carbono añadido. Han descubierto además que la cantidad de molibdeno añadido está también correlacionada con el contenido de boro. Más específicamente, los presentes inventores han efectuado varios ensayos y análisis y como resultado han descubierto que solamente cuando los contenidos de molibdeno, carbono y boro satisfacen las siguientes fórmulas, tanto los requisitos de templabilidad por cocción como los de templabilidad por envejecimiento, pueden ser cumplidos simultánea y satisfactoriamente.

Específicamente, se ha descubierto que el efecto no se desarrolla a no ser que el molibdeno satisfaga las siguientes fórmulas:

$$60 \quad \begin{aligned} &0,005 \leq \%Mo \leq 0,25, \\ &0,1 \times \sqrt{k} \leq \%Mo \leq 5 \times \sqrt{k} \leq 5 \times \sqrt{k}, \\ &k = \%C - 12/93 \times \%Nb - 12/48 \times (\%Ti - 48/14 \times \%N), \end{aligned}$$

65 y además, el nivel de carbono en aquel momento es tal que satisface  $k \geq 0,0008$ .

Por lo tanto, incluso cuando el contenido de molibdeno es tan bajo como aproximadamente un 0,01%, tanto la propiedad del retraso del envejecimiento como los requisitos de templabilidad por cocción, se satisfacen cuando el valor de  $\%C - 12/93 \times \%Nb - 12/48 \times (\%Ti - 48/14 \times \%N)$  es pequeño. Además, por ejemplo, incluso cuando el contenido de molibdeno es alto, la propiedad de retraso del envejecimiento está deteriorada cuando el valor de  $\%C - 12/93 \times \%Nb - 12/48 \times (\%Ti - 48/14 \times \%N)$  es grande. Por consiguiente, se ha descubierto que el contenido de molibdeno es solamente efectivo cuando cae dentro del margen del contenido especificado anteriormente, satisfaciendo las expresiones de relación de más arriba.

Aunque la razón para esto no ha sido todavía completamente dilucidada, y la presente invención no está limitada por ninguna teoría, se cree que en las condiciones especificadas más arriba, el molibdeno y el carbono forman un dipolo que impide que el carbono se fije sobre una dislocación. Además, se cree que, cuando el molibdeno tiene una cierta relación con el carbono, se desarrollan establemente tanto una excelente templabilidad por cocción como una excelente propiedad de envejecimiento. También para el carbono, es importante que el contenido de carbono sea el contenido de carbono en la solución sólida representada por  $k = \%C - 12/93 \times \%Nb - 12/48 \times (\%Ti - 48/14 \times \%N)$ , más bien que un simple contenido de carbono en el acero.

Se cree que una buena propiedad de retraso mientras se disfruta de una buena templabilidad a la cocción, puede ser proporcionada por la descomposición del dipolo a una temperatura de aproximadamente 170 °C, a la vez que se efectúa la cocción, lo cual provoca que el carbono sea de nuevo disuelto en una solución sólida para fijar la dislocación.

Se ha descubierto que cuando se emplean el cromo, el vanadio, el tungsteno, o el manganeso, este efecto no puede lograrse a la temperatura del templado por cocción y solamente el molibdeno es útil para conseguir el efecto.

En la figura 1, la región A (incluyendo la banda de unión) es la zona del ámbito de la presente invención. En esta región, la templabilidad por cocción y la propiedad de retraso del envejecimiento son excelentes. En la región B, aunque la templabilidad por cocción y la propiedad de retraso del envejecimiento son excelentes, el gran contenido de molibdeno da como resultado una mayor resistencia lo cual disminuye la elongación y de esta forma es probable que se produzca un cracking por presión. En la región C, la templabilidad por cocción es insatisfactoria. En la región D, la propiedad de retraso del envejecimiento es pobre y tiene lugar la aparición de las "líneas de Lüders" en cuanto se aplica presión.

Los presentes inventores han descubierto además que la adición de molibdeno en combinación con el boro puede mejorar todavía más la templabilidad por cocción.

Específicamente, el efecto de mejorar todavía más la templabilidad por cocción puede lograrse cuando la concentración de boro satisface las siguientes fórmulas

$$0,005 \times \sqrt{k} \leq \%B \leq 0,08 \times \sqrt{k}$$

y que

$$k = \%C - 12/93 \times \%Nb - 12/48 \times (\%Ti - 48/14 \times \%N)$$

y cuando al mismo tiempo se satisface el requisito representado por la siguiente fórmula:

$$\%Mo/300 \leq \%B \leq \%Mo/4.$$

Si este efecto es atribuible a la formación de un dipolo por el boro y el molibdeno, o es atribuible a la participación del boro en el dipolo del molibdeno y el carbono, no ha sido todavía completamente dilucidado. En cualquier caso, sin embargo, la adición de molibdeno en combinación con el boro puede mejorar todavía más la templabilidad por cocción.

En la figura 2, la región A (incluyendo la línea límite), representa el campo de aplicación de la presente invención. En la región A, la templabilidad por cocción y la propiedad de retraso del envejecimiento son excelentes. En la región B, aunque la templabilidad por cocción y la propiedad de retraso del envejecimiento son excelentes, el gran contenido en boro da como resultado una menor elongación lo cual es probablemente la causa de cracking en el momento de aplicar la presión. En la región C, la templabilidad por cocción es insatisfactoria. En la región D, la propiedad de retraso del envejecimiento es pobre, y tiene lugar la aparición de las "líneas de Lüders" en cuanto se aplica presión.

En conexión con lo dicho, debe tenerse en cuenta que el margen del contenido en boro está limitado además por el margen del contenido en molibdeno.

Al añadir el boro, es importante que el nitrógeno esté en estado de fijación por el titanio.

Además, los resultados de una exhaustiva observación con el microscopio electrónico han revelado que las

propiedades varían en gran manera en función de la distribución de la dislocación. Como resultado de la observación de las muestras que tienen buenas propiedades de retraso del envejecimiento bajo el microscopio electrónico, los presentes inventores han descubierto que cuando la densidad de dislocación es de 50 a 3.000 bandas de dislocación por  $\mu\text{m}^2$  de campo plano, la propiedad de retraso del envejecimiento y la templabilidad por cocción pueden mejorarse todavía más. Cuando la densidad de dislocación no es inferior a 50 bandas de dislocación, la propiedad de templado por cocción puede ser todavía mejorada, aunque el efecto de la presente invención no desaparece a una densidad de dislocación inferior a 50 bandas de dislocación. Cuando la densidad de dislocación es mayor de 3.000 bandas de dislocación por  $\mu\text{m}^2$ , la elongación del producto de acero disminuye, y en este caso, el cracking es probable que aparezca en cuanto se aplique presión. Aunque el motivo de esto todavía no ha sido completamente dilucidada todavía, se considera que la dislocación forma un "strain field" ("campo de bandas") que interacciona con el dipolo del molibdeno y boro o el dipolo del molibdeno y carbono.

Los motivos para la limitación de las composiciones químicas del acero de acuerdo con la presente invención se describirán a continuación:

Carbono: el contenido de carbono no es inferior a 0,0013%. Un nivel de carbono inferior a 0,0013% conduce a un gran aumento en el coste en la fabricación del acero y al mismo tiempo, hace imposible proporcionar un alto nivel de templabilidad por cocción. El límite superior del contenido en carbono es de un 0,007%, debido a que un contenido de carbono que exceda un 0,007% potencia la resistencia debido a la función del carbono como un elemento de refuerzo del acero, y así es perjudicial para la trabajabilidad. Además en este caso, la cantidad de los elementos titanio y niobio añadidos, aumenta, y es inevitable un aumento de la resistencia debido a la aparición de precipitados. Esto da por resultado una trabajabilidad deteriorada y es también poco rentable. Además, la propiedad de retraso del envejecimiento también se deteriora.

Silicio: el contenido de silicio no es inferior a 0,001%. Un nivel de silicio inferior al 0,001% conduce a un aumento en el coste de la fabricación del acero y, al mismo tiempo, hace imposible proporcionar un alto nivel de templabilidad por cocción. El límite superior del contenido de silicio es del 0,08%. Un contenido en silicio superior al 0,08% da como resultado una resistencia excesivamente alta, por lo que es perjudicial para la trabajabilidad. Además en este caso, en el momento del galvanizado el zinc es menos probable que se adhiera a la chapa de acero. Es decir, el contenido en silicio superior al 0,08% es perjudicial para la adhesión del zinc sobre la chapa de acero.

Manganeso: el límite inferior del contenido de manganeso es del 0,01%. Cuando el contenido de manganeso es inferior al límite inferior, no puede lograrse un alto nivel de templabilidad por cocción. El límite superior del contenido de manganeso es del 0,9% debido a que cuando el contenido de manganeso excede el 0,9%, se potencia la resistencia debido a la función del manganeso como un elemento de refuerzo del acero, por lo cual es perjudicial para la trabajabilidad.

Fósforo: el contenido de fósforo no es inferior a un 0,001%. Un nivel de fósforo inferior a un 0,001% conduce a un gran aumento en el coste de fabricación del acero y, al mismo tiempo, hace imposible proporcionar un alto nivel de templabilidad por cocción. El límite superior del contenido en fósforo es de un 0,10%, debido a que el fósforo, incluso cuando se añade en una pequeña cantidad, funciona como un elemento de refuerzo del acero y potencia la resistencia lo cual es perjudicial para la trabajabilidad. Además, el fósforo está enriquecido en el límite de grano, y es probable que cause una fragilidad del límite de grano, por lo que la adición de fósforo en una cantidad superior a un 0,10% es desfavorablemente perjudicial para la trabajabilidad.

Azufre: el contenido en azufre no es mayor de un 0,030%. El azufre es fundamentalmente un elemento cuya presencia no tiene sentido en el acero. Además, el azufre forma  $\text{TiS}$  el cual reduce desfavorablemente el titanio efectivo. Por lo tanto, cuanto más bajo es el contenido en azufre, tanto mejores son los resultados. Por otra parte, un contenido en azufre superior a un 0,030% causa algunas veces, desfavorablemente, en el momento de la laminación en caliente, una fragilidad a la temperatura del rojo, y a su vez el cracking de la superficie es decir, una fragilidad en caliente.

Aluminio: el contenido en aluminio no es inferior a un 0,001%. El aluminio es un constituyente necesario para la desoxidación. Cuando el contenido en aluminio es inferior a un 0,001%, se forman orificios de gas y aparecen defectos. Por esta razón, el contenido en aluminio no debe ser inferior a un 0,001%. El límite superior del contenido en aluminio es de un 0,1%, debido a que la adición de aluminio en una cantidad superior a un 0,1% no es rentable y además, en este caso, la resistencia se potencia con lo que resulta una trabajabilidad deteriorada.

Nitrógeno: el contenido de nitrógeno no es mayor de un 0,01%. Cuando el nitrógeno se añade en una cantidad superior a un 0,01%, la cantidad de titanio añadido debe aumentarse para asegurar la necesaria propiedad de envejecimiento, y además, en este caso, la resistencia se potencia con lo que resulta una trabajabilidad deteriorada.

El titanio y el niobio son elementos necesarios para el llamado "acero Nb-Ti-IF" los cuales son unos aceros que tiene una buena trabajabilidad (o laminabilidad). Los márgenes de los contenidos más arriba definidos del titanio y niobio respectivamente, satisfacen los requisitos de las características. El límite inferior de los contenidos de titanio y niobio es de un 0,001%. Cuando el contenido es inferior a un 0,001%, es difícil asegurar la necesaria propiedad de envejecimiento mediante la fijación de elementos en la solución sólida, como por ejemplo el carbón y el nitrógeno. El límite superior del contenido de titanio es de un 0,025%, debido a que la adición de titanio en una cantidad superior a un 0,025% satura la propiedad de retraso del envejecimiento, aumenta la temperatura de recristalización, y conduce

a una trabajabilidad deteriorada. El límite superior del contenido de niobio es un 0,040%, debido a que la adición de niobio en una cantidad superior a un 0,040% satura la propiedad de envejecimiento, aumenta la temperatura de recristalización y conduce a una trabajabilidad deteriorada.

Además, de acuerdo con la presente intención, es importante que el contenido de carbono satisfaga la siguiente fórmula.

Específicamente, es importante que los contenidos de titanio y niobio estén en los márgenes respectivos de más arriba y, además se ajusten para satisfacer las siguientes fórmulas:

$$k = \%C - 12/93 \times \%Nb - 12/48 \times (\%Ti - 48/14 \times \%N) \geq 0,0008$$

Cuando el requisito anterior no se satisface, la templabilidad con la edad no puede asegurarse y la resistencia mejora fuertemente después del tratamiento térmico a 170 °C durante 20 minutos.

En la fórmula anterior, cuando  $\%Ti - 48/14 \times \%N \leq 0$ , k es 0. En general sin embargo, es preferible que  $\%Ti - 48/14 \times \%N$ , sea mayor de 0.

Molibdeno: el contenido de molibdeno no es inferior a un 0,005%. Cuando el contenido de molibdeno es inferior a un 0,005%, el efecto de potenciación de la templabilidad por cocción no puede ser alcanzado. El límite superior del contenido de molibdeno es de un 0,25%. Un contenido de molibdeno superior a un 0,25% potencia excesivamente la resistencia debido a que el molibdeno es un elemento de refuerzo para el acero, por lo cual es perjudicial para la trabajabilidad. Además, en este caso, la templabilidad por cocción está saturada y dado que el molibdeno es caro, esto es una desventaja desde el punto de vista económico.

Además, cuando la concentración de molibdeno está ajustada a un nivel que satisface la siguiente fórmula, la templabilidad por cocción y la propiedad de retraso del envejecimiento aumentan:

$$0,1 \times \sqrt{k} \leq \%Mo \leq 5 \times \sqrt{k} \text{ en donde } k = \%C - 12/93 \times \%Nb - 12/48 \times (\%Ti - 48/14 \times \%N).$$

Como se ha descrito más arriba, el margen del contenido de molibdeno que satisface el requisito anterior, se considera que es un margen del contenido óptimo para la formación de un dipolo de molibdeno y carbono. Cuando la concentración del molibdeno con respecto a la del carbono es más alta de lo necesario, el efecto está saturado y, además, el coste aumenta. Además, en algunos casos, la elongación de los productos de acero disminuye. Por esta razón, el límite superior del contenido de molibdeno es de preferencia 0,25%. Un contenido de molibdeno superior a un 0,25% es desfavorable debido a que su contenido excesivamente alto, hace difícil causar la recristalización y también es probable que cause una disminución de la elongación. En este caso, sin embargo, el efecto contemplado en la presente invención per se, no debe desaparecer.

Por otra parte, en el caso de que el nivel de molibdeno sea inferior a un 0,005% la templabilidad con la edad no aumenta, y tiene lugar la elongación del YP.

La concentración del boro está con particular preferencia, en un margen que satisface la fórmula siguiente:

$$0,005 \times \sqrt{k} \leq \%B \leq 0,08 \times \sqrt{k}, \text{ en donde } k = \%C - 12/93 \times \%Nb - 12/48 \times (\%Ti - 48/14 \times \%N),$$

y satisface la siguiente fórmula:

$$\%Mo/300 \leq \%B \leq \%Mo/4.$$

Cuando el contenido de boro es inferior a 0,005 y/o inferior a  $\%Mo/300$ , la templabilidad con la edad no aumenta y tiene lugar la elongación de YP. Cuando el boro se añade solo, el efecto es pequeño. La adición de boro en combinación con molibdeno es particularmente preferida. La adición de boro en una cantidad superior al margen de la cantidad anterior, da como resultado un efecto saturado por lo cual es desventajoso desde el punto de vista económico. Además, en este caso, la elongación total disminuye, y las propiedades de los productos de acero se deterioran desfavorablemente.

## EJEMPLOS

Ejemplos de la presente invención juntamente con ejemplos comparativos se muestran en las tablas 1 y 2.

Los aceros que tienen las composiciones químicas indicadas en las tablas 1 y 2, se obtuvieron mediante el proceso de fusión en un convertidor, y a continuación fueron laminados mediante una fundición en continuo. Las chapas fueron laminadas en frío y a continuación fueron recocidas para preparar chapas de acero laminadas en frío. Para medir la propiedad de envejecimiento natural, las chapas de acero se mantuvieron en una atmósfera de 40 °C durante 70 días y a continuación fueron sometidas a un ensayo de tracción para medir la elongación del YP. Cuando la elongación del YP no fue superior a un 0,02%, la propiedad de envejecimiento natural se consideró como buena.

5 Cuando se midió la templabilidad por cocción, las chapas de acero laminadas en frío fueron estiradas en un 2%, y a continuación mantenidas a 170 °C durante 20 minutos. En este caso se midió el YP. Se determinó la diferencia entre la resistencia y la resistencia medida mediante el ensayo de tracción del 2% anterior. Para todas las chapas de acero de acuerdo con lo presente invención el nivel de retraso de envejecimiento no fue mayor de un 0,01%, y el nivel de templabilidad por cocción fue superior a 50 MPa. Por contraste, para los ejemplos comparativos en donde el contenido de molibdeno fue bajo, la propiedad de retraso del envejecimiento fue pobre y fue superior a un 0,2%, y el nivel de templabilidad por cocción fue también bajo. Para los ejemplos comparativos en donde el contenido de molibdeno fue alto, el cracking tuvo lugar al aplicar presión, aunque el retraso del envejecimiento y la templabilidad por cocción fueron buenos.

10 Las tablas 3 y 4 muestran el efecto de la densidad de la dislocación. Como resulta aparente a partir de las tablas 3 y 4, los ejemplos de la presente invención pueden presentar un aumento aproximadamente de 20 MPa en la templabilidad por cocción por encima de los ejemplos comparativos.

15 En las tablas 3 y 4 la densidad de la dislocación se determinó preparando piezas de ensayo de lámina fina de las chapas de acero laminadas en frío, determinando la dislocación de tres trozos de ensayo de película fina para cada chapa de acero para la observación convencional con el microscopio electrónico de transmisión, convirtiendo la dislocación en bandas de dislocación por  $\mu\text{m}^2$ , y determinando el valor medio. Para todos los ejemplos de la presente invención, el nivel de envejecimiento natural fue bueno, pero no superior a un 0,02%. También para la templabilidad por cocción, todos los ejemplos de la presente invención fueron buenos y presentaron no menos de 50 MPa.

20 De esta forma, la presente invención puede proporcionar chapas que tienen una templabilidad por cocción y una propiedad de retraso del envejecimiento, perfeccionadas.

ES 2 391 384 T3

Tabla 1

	Composición química,% en peso											
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	Ti	K	0,1x√k	Mo
Ejemplo 1	0,0013	0,001	0,01	0,001	0,030	0,010	0,0025	0,001	0,009	0,0012	0,0034	0,005
Ejemplo 2	0,0015	0,080	0,90	0,100	0,030	0,100	0,0025	0,003	0,009	0,0012	0,0034	0,020
Ejemplo 3	0,0025	0,002	0,15	0,026	0,015	0,035	0,0027	0,006	0,009	0,0017	0,0041	0,020
Ejemplo 4	0,0027	0,005	0,45	0,023	0,025	0,045	0,0029	0,007	0,010	0,0018	0,0042	0,025
Ejemplo 5	0,0029	0,006	0,23	0,015	0,016	0,080	0,0031	0,007	0,011	0,0019	0,0044	0,030
Ejemplo 6	0,0031	0,035	0,45	0,045	0,010	0,023	0,0033	0,008	0,011	0,0021	0,0045	0,050
Ejemplo 7	0,0033	0,007	0,63	0,080	0,020	0,015	0,0035	0,009	0,012	0,0022	0,0047	0,220
Ejemplo 8	0,0035	0,010	0,78	0,023	0,030	0,004	0,0025	0,009	0,009	0,0023	0,0048	0,230
Ejemplo 9	0,0037	0,080	0,86	0,015	0,025	0,001	0,0025	0,010	0,009	0,0025	0,0050	0,150
Ejemplo 10	0,0039	0,030	0,23	0,004	0,001	0,028	0,0027	0,010	0,009	0,0026	0,0051	0,180
Ejemplo 11	0,0041	0,052	0,15	0,001	0,028	0,035	0,0029	0,011	0,010	0,0027	0,0052	0,050
Ejemplo 12	0,0043	0,004	0,08	0,028	0,025	0,015	0,0031	0,011	0,011	0,0029	0,0054	0,012
Ejemplo 13	0,0045	0,001	0,25	0,035	0,015	0,045	0,0033	0,012	0,011	0,0030	0,0055	0,010
Ejemplo 14	0,0047	0,028	0,46	0,015	0,025	0,080	0,0035	0,012	0,012	0,0031	0,0056	0,023
Ejemplo 15	0,0049	0,035	0,56	0,025	0,025	0,023	0,0037	0,013	0,013	0,0033	0,0057	0,056
Ejemplo 16	0,0051	0,015	0,63	0,016	0,016	0,015	0,0039	0,013	0,013	0,0034	0,0058	0,120
Ejemplo 17	0,0018	0,025	0,45	0,010	0,010	0,004	0,0041	0,002	0,014	0,0015	0,0039	0,150
Ejemplo 18	0,0025	0,016	0,23	0,004	0,004	0,002	0,0031	0,006	0,011	0,0017	0,0041	0,180
Ejemplo 19	0,0027	0,010	0,45	0,001	0,001	0,028	0,0033	0,007	0,011	0,0018	0,0042	0,025
Ejemplo 20	0,0029	0,020	0,63	0,028	0,028	0,035	0,0035	0,007	0,012	0,0019	0,0044	0,035
Ejemplo 21	0,0031	0,030	0,78	0,035	0,025	0,045	0,0037	0,008	0,013	0,0021	0,0045	0,040
Ejemplo 22	0,0025	0,052	0,86	0,015	0,016	0,080	0,0031	0,006	0,011	0,0017	0,0041	0,025
Ejemplo 23	0,0023	0,004	0,23	0,025	0,010	0,023	0,0033	0,006	0,011	0,0015	0,0039	0,030
Ejemplo 24	0,0015	0,001	0,15	0,016	0,004	0,015	0,0035	0,001	0,012	0,0014	0,0037	0,050
Ejemplo 25	0,0023	0,028	0,08	0,010	0,001	0,004	0,0037	0,006	0,013	0,0015	0,0039	0,150
Ejemplo 26	0,0032	0,035	0,25	0,020	0,028	0,001	0,0039	0,008	0,013	0,0021	0,0046	0,210
Ejemplo 27	0,0034	0,015	0,45	0,030	0,015	0,028	0,0041	0,009	0,014	0,0023	0,0048	0,150
Ejemplo 28	0,0025	0,025	0,63	0,052	0,015	0,035	0,0043	0,006	0,015	0,0017	0,0041	0,180
Ejemplo 29	0,0027	0,025	0,78	0,004	0,015	0,035	0,0045	0,007	0,015	0,0018	0,0042	0,050
Ejemplo 30	0,0056	0,015	0,86	0,001	0,015	0,035	0,0047	0,014	0,016	0,0037	0,0061	0,025
Ejemplo 31	0,0065	0,025	0,23	0,028	0,015	0,035	0,0049	0,017	0,017	0,0043	0,0066	0,030
Ejemplo 32	0,0070	0,016	0,15	0,035	0,015	0,035	0,0051	0,018	0,017	0,0047	0,0068	0,050
Ejemplo 33	0,0025	0,010	0,08	0,015	0,015	0,035	0,0053	0,006	0,018	0,0017	0,0041	0,250
Ejemplo 34	0,0027	0,020	0,25	0,025	0,015	0,035	0,0055	0,007	0,019	0,0018	0,0042	0,050
Ejemplo 35	0,0029	0,030	0,50	0,016	0,015	0,035	0,0057	0,007	0,020	0,0019	0,0044	0,012
Ejemplo 36	0,0031	0,052	0,78	0,010	0,015	0,035	0,0059	0,008	0,020	0,0021	0,0045	0,010
Ejemplo 37	0,0025	0,004	0,86	0,020	0,015	0,035	0,0061	0,006	0,021	0,0017	0,0041	0,023
Ejemplo 38	0,0023	0,001	0,23	0,052	0,015	0,035	0,0063	0,006	0,022	0,0015	0,0039	0,056
Ejemplo 39	0,0015	0,028	0,15	0,052	0,015	0,035	0,0065	0,004	0,022	0,0010	0,0032	0,120
Ej. comp. 1	0,0023	0,035	0,08	0,004	0,015	0,035	0,0067	0,006	0,023	0,0015	0,0039	0,001
Ej. comp. 2	0,0032	0,015	0,25	0,001	0,015	0,035	0,0069	0,008	0,024	0,0021	0,0046	0,002
Ej. comp. 3	0,0034	0,025	0,45	0,028	0,015	0,035	0,0071	0,009	0,024	0,0023	0,0048	0,003
Ej. comp. 4	0,0025	0,025	0,63	0,035	0,015	0,035	0,0073	0,006	0,025	0,0017	0,0041	0,500
Ej. comp. 5	0,0027	0,025	0,01	0,015	0,015	0,035	0,0075	0,007	0,026	0,0018	0,0042	0,600
Ej. comp. 6	0,0029	0,025	0,02	0,025	0,015	0,035	0,0077	0,007	0,026	0,0019	0,004	0,001
Ej. comp 7	0,0031	0,025	0,05	0,016	0,015	0,035	0,0079	0,008	0,027	0,0021	0,0045	0,500

ES 2 391 384 T3

Tabla 2

	Composición química, % en peso						Ensayo de tracción		Observ.
	5 x√k	0,005 x √k	B	0,08 x √k	Mo/300	Mo/4	Retraso del envejecimiento en %	Templabilidad por cocción MPa	
Ej. 1	0,17		---				0,01	56	---
Ej. 2	0,17		---				0,00	60	---
Ej. 3	0,20		---				0,00	58	---
Ej. 4	0,21		---				0,00	62	---
Ej. 5	0,22		---				0,00	66	---
Ej. 6	0,23		---				0,00	70	---
Ej. 7	0,23		---				0,00	74	---
Ej. 8	0,24		---				0,00	78	---
Ej. 9	0,25		---				0,00	82	---
Ej. 10	0,25		---				0,00	86	---
Ej. 11	0,26		---				0,00	90	---
Ej. 12	0,27	0,0003	0,0005	0,0043	0,0000	0,0030	0,00	96	---
Ej. 13	0,27	0,0003	0,0007	0,0044	0,0000	0,0025	0,00	100	---
Ej. 14	0,28	0,0003	0,0008	0,0045	0,0001	0,0058	0,00	104	---
Ej. 15	0,29	0,0003	0,0012	0,0046	0,0002	0,0140	0,00	108	---
Ej. 16	0,29	0,0003	0,0013	0,0047	0,0004	0,0300	0,00	112	---
Ej. 17	0,20	0,0002	0,0012	0,0031	0,0005	0,0375	0,00	56	---
Ej. 18	0,20	0,0002	0,0014	0,0033	0,0006	0,0450	0,00	60	---
Ej. 19	0,21	0,0002	0,0015	0,0034	0,0001	0,0063	0,00	64	---
Ej. 20	0,22	0,0002	0,0010	0,0035	0,0001	0,0088	0,00	68	---
Ej. 21	0,23	0,0002	0,0012	0,0036	0,0001	0,0100	0,00	72	---
Ej. 22	0,20	0,0002	0,0014	0,0033	0,0001	0,0063	0,00	60	---
Ej. 23	0,20	0,0002	0,0015	0,0031	0,0001	0,0075	0,00	56	---
Ej. 24	0,19	0,0002	0,0005	0,0030	0,0002	0,0125	0,00	51	---
Ej. 25	0,20	0,0002	0,0013	0,0031	0,0005	0,0375	0,00	56	---
Ej. 26	0,23	0,0002	0,0016	0,0037	0,0007	0,0525	0,00	74	---
Ej. 27	0,24	0,0002	0,0012	0,0038	0,0005	0,0375	0,00	78	---
Ej. 28	0,20	0,0002	0,0013	0,0033	0,0006	0,0450	0,00	60	---
Ej. 29	0,21	0,0002	0,0012	0,0034	0,0002	0,0125	0,00	64	---
Ej. 30	0,31	0,0003	0,0020	0,0049	0,0001	0,0063	0,00	122	---
Ej. 31	0,33	0,0003	0,0015	0,0053	0,0001	0,0075	0,00	140	---
Ej. 32	0,34	0,0003	0,0010	0,0055	0,0002	0,0125	0,00	150	---
Ej. 33	0,20	0,0002	0,0012	0,0033	0,0008	0,0625	0,00	60	---
Ej. 34	0,21	0,0002	0,0015	0,0034	0,0002	0,0125	0,00	64	---
Ej. 35	0,22	0,0002	0,0017	0,0035	0,0000	0,0030	0,00	68	---
Ej. 36	0,23	0,0002	0,0019	0,0036	0,0000	0,0025	0,00	72	---
Ej. 37	0,20	0,0002	0,0030	0,0033	0,0001	0,0058	0,00	60	---
Ej. 38	0,20	0,0002	0,0023	0,0031	0,0002	0,0140	0,00	56	---
Ej. 39	0,16	0,0002	0,0023	0,0025	0,0004	0,0300	0,10	58	---
Ej.comp.1	0,20		---				0,12	25	---
Ej.comp.2	0,23		---				0,06	43	---
Ej.comp.3	0,24		---				0,20	45	---
Ej.comp.4	0,20		---				0,00	60	Craquing
Ej.comp.5	0,21		---				0,00	64	Craquing
Ej.comp.6	0,22		---				0,06	39	---
Ej.comp.7	0,23		---				0,00	41	Craquing

Tabla 3

	Composición química, % en peso											
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	Ti	k	0,1 x √k	Mo
Ej. 1	0,0013	0,001	0,01	0,001	0,030	0,010	0,0025	0,001	0,009	0,0012	0,0034	0,005
Ej. 2	0,0015	0,080	0,90	0,100	0,030	0,100	0,0025	0,003	0,009	0,0012	0,0034	0,020
Ej. 3	0,0025	0,002	0,15	0,026	0,015	0,035	0,0027	0,006	0,009	0,0017	0,0041	0,020
Ej. 4	0,0027	0,005	0,45	0,023	0,025	0,045	0,0029	0,007	0,010	0,0018	0,0042	0,025
Ej. 5	0,0029	0,006	0,23	0,015	0,016	0,080	0,0031	0,007	0,011	0,0019	0,0044	0,030
Ej. 6	0,0031	0,035	0,45	0,045	0,010	0,023	0,0033	0,008	0,011	0,0021	0,0045	0,050
Ej. 7	0,0033	0,004	0,08	0,028	0,025	0,015	0,0031	0,009	0,011	0,0022	0,0047	0,012
Ej. 8	0,0025	0,001	0,25	0,035	0,015	0,045	0,0033	0,006	0,011	0,0017	0,0041	0,010
Ej. 9	0,0023	0,028	0,46	0,015	0,025	0,080	0,0035	0,006	0,012	0,0015	0,0039	0,023
Ej. 10	0,0015	0,035	0,56	0,025	0,025	0,023	0,0037	0,004	0,013	0,0010	0,0032	0,056
Ej. 11	0,0023	0,015	0,63	0,016	0,016	0,015	0,0039	0,006	0,013	0,0015	0,0039	0,120
Ej. 12	0,0032	0,025	0,45	0,010	0,010	0,004	0,0041	0,002	0,014	0,0029	0,0054	0,150
Ej. 13	0,0034	0,016	0,23	0,004	0,004	0,002	0,0031	0,009	0,011	0,0023	0,0048	0,230
Ej. 14	0,0036	0,010	0,45	0,001	0,001	0,028	0,0033	0,009	0,011	0,0024	0,0049	0,025
Ej.comp.1	0,0013	0,001	0,01	0,001	0,030	0,010	0,0025	0,001	0,009	0,0012	0,0034	0,005
Ej.comp.2	0,0015	0,080	0,90	0,100	0,030	0,100	0,0025	0,003	0,009	0,0012	0,0034	0,020
Ej.comp.3	0,0025	0,002	0,15	0,026	0,015	0,035	0,0027	0,006	0,009	0,0017	0,0041	0,020
Ej.comp.4	0,0027	0,005	0,45	0,023	0,025	0,045	0,0029	0,007	0,010	0,0018	0,0042	0,025
Ej.comp.5	0,0029	0,006	0,23	0,015	0,016	0,080	0,0031	0,007	0,011	0,0019	0,0044	0,030
Ej.comp.6	0,0031	0,035	0,45	0,045	0,010	0,023	0,0033	0,008	0,011	0,0021	0,0045	0,050
Ej.comp.7	0,0033	0,004	0,08	0,028	0,025	0,015	0,0031	0,009	0,011	0,0022	0,0047	0,012
Ej.comp.8	0,0025	0,001	0,25	0,035	0,015	0,045	0,0033	0,006	0,011	0,0017	0,0041	0,010
Ej.comp.9	0,0023	0,028	0,46	0,015	0,025	0,080	0,0035	0,006	0,012	0,0015	0,0039	0,023
Ej.comp.10	0,0015	0,035	0,56	0,025	0,025	0,023	0,0037	0,004	0,013	0,0010	0,0032	0,056
Ej.comp.11	0,0023	0,015	0,63	0,016	0,016	0,015	0,0039	0,006	0,013	0,0015	0,0039	0,120
Ej.comp.12	0,0032	0,025	0,45	0,010	0,010	0,004	0,0041	0,002	0,014	0,0029	0,0054	0,150
Ej.comp.13	0,0034	0,016	0,23	0,004	0,004	0,002	0,0031	0,009	0,011	0,0023	0,0048	0,230
Ej.comp.14	0,0036	0,010	0,45	0,001	0,001	0,028	0,0033	0,009	0,011	0,0024	0,0049	0,025
Ej.comp.15	0,0023	0,035	0,08	0,004	0,015	0,035	0,0067	0,006	0,023	0,0015	0,0039	0,001
Ej.comp.16	0,0030	0,025	0,05	0,016	0,015	0,035	0,0079	0,008	0,027	0,0020	0,0045	0,500

Tabla 4

	Composición química en % en peso						Densidad de dislocación, bandas/ $\mu\text{m}^2$	Ensayo de tracción			Observaciones
	5 x $\sqrt{k}$	0,005 x $\sqrt{k}$	B	0,008 x $\sqrt{k}$	Mo/300	Mo/4		% de retraso del envejecimiento	Templado por cocción		
Ejemplo 1	0,171						50	0,01	56	---	
Ejemplo 2	0,172						100	0,00	63	---	
Ejemplo 3	0,204						250	0,00	60	---	
Ejemplo 4	0,212						3000	0,00	64	---	
Ejemplo 5	0,220						1500	0,00	68	---	
Ejemplo 6	0,227						300	0,00	72	---	
Ejemplo 7	0,235	0,0002	0,0005	0,0038	0,0000	0,0030	3000	0,00	78	---	
Ejemplo 8	0,204	0,0002	0,0007	0,0033	0,0000	0,0025	50	0,00	62	---	
Ejemplo 9	0,196	0,0002	0,0008	0,0031	0,0001	0,0058	100	0,00	58	---	
Ejemplo 10	0,158	0,0002	0,0012	0,0025	0,0002	0,0140	250	0,00	42	---	
Ejemplo 11	0,196	0,0002	0,0013	0,0031	0,0004	0,0300	300	0,00	58	---	
Ejemplo 12	0,271	0,0003	0,0012	0,0043	0,0005	0,0375	1500	0,00	100	---	
Ejemplo 13	0,238	0,0002	0,0014	0,0038	0,0008	0,0575	2500	0,00	80	---	
Ejemplo 14	0,245	0,0002	0,0015	0,0039	0,0001	0,0063	3000	0,00	84	---	
5 x $\sqrt{k}$	0,005 x $\sqrt{k}$	B	0,08 x $\sqrt{k}$	Mo/300	Mo/4	% de retraso del envejecimiento	Templado por cocción MPa				
Ej. comp. 1	0,171		---				10	0,01	43	---	
Ej. comp. 2	0,172		---				25	0,00	43	---	
Ej. comp. 3	0,204		---				10	0,00	58	---	
Ej. comp. 4	0,212		---				25	0,00	62	---	
Ej. comp. 5	0,220		---				15	0,00	66	---	
Ej. comp. 6	0,227		---				26	0,00	70	---	
Ej. comp. 7	0,235	0,0002	0,0005	0,0038	0,0000	0,0030	34	0,00	76	---	
Ej. comp. 8	0,204	0,0002	0,0007	0,0033	0,0000	0,0025	45	0,00	60	---	
Ej. comp. 9	0,196	0,0002	0,0008	0,0031	0,0001	0,0058	12	0,00	56	---	

**REIVINDICACIONES**

1. Chapa de acero Nb-Ti-IF laminada en frío, la cual comprende:

- Carbono: desde un 0,0013 hasta un 0,007 % en peso,
- Silicio: desde un 0,001 hasta un 0,08 % en peso,
- Manganeso: desde un 0,01 hasta un 0,9 % en peso,
- Fósforo: desde un 0,001 hasta un 0,10 % en peso,
- Azufre: no más de un 0,030 % en peso,
- Aluminio: desde un 0,001 hasta un 0,1 % en peso, y
- Nitrógeno: no más de un 0,01 % en peso, comprendiendo además dicha chapa de acero:
- Titanio: desde un 0,001 % hasta un 0,025 % en peso, y
- Niobio: desde un 0,001 % hasta un 0,040 % en peso,

el contenido de titanio y niobio satisfacen el valor de k definido por la siguiente fórmula:

$$k = \%C - 12/93 \times \%Nb - 12/48 \times (\%Ti - 48/14 \times \%N) \geq 0,0008$$

en donde  $\%Ti - 48/14 \times \%N > 0$ , dicha chapa de acero contiene molibdeno como un aditivo a un nivel que satisface las siguientes fórmulas:

$$0,005 \leq \%Mo \leq 0,25$$

y

$$0,1 \times \sqrt{k} \leq \%Mo \leq 5 \times \sqrt{k}$$

en donde k es como se ha definido más arriba, y opcionalmente contiene boro en un nivel que satisface las fórmulas siguientes

$$0,005 \times \sqrt{k} \leq \%B \leq 0,08 \times \sqrt{k}$$

en donde k es como se ha definido más arriba,  
 $\%Mo/300 \leq \%B \leq \%Mo/4$ , siendo el resto hierro e impurezas inevitables,  
 en donde la chapa de acero Nb-Ti-IF laminada en frío tiene un valor de templado por cocción no inferior a 50 MPa, el cual es la diferencia entre el límite de elasticidad después de haber sido estirada en un 2%, y mantenida a 170 °C durante 20 minutos, y la resistencia medida con un 2% de estirado, una elongación del punto de elasticidad no mayor de un 0,02% en un ensayo de tracción después de haber sido mantenida a 40 °C durante 70 días, y una densidad de dislocación de 50 a 3.000 bandas de dislocación por  $\mu\text{m}^2$  de un campo plano.

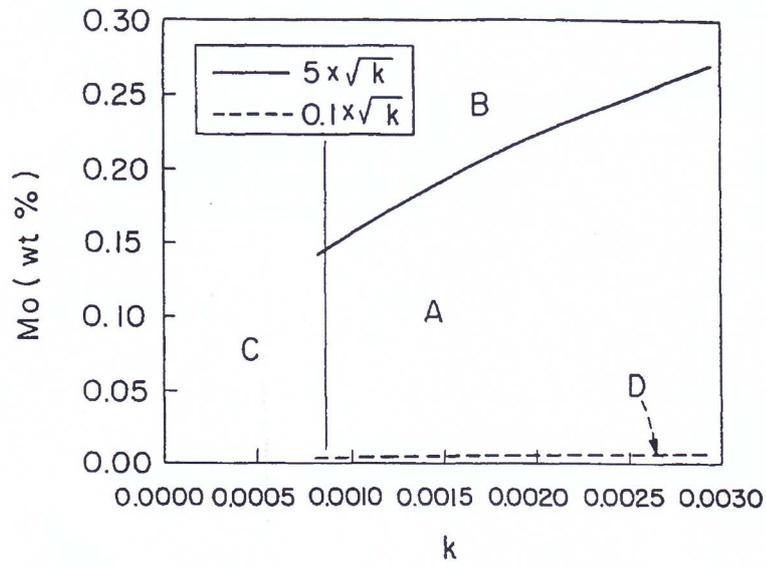


FIG. 1

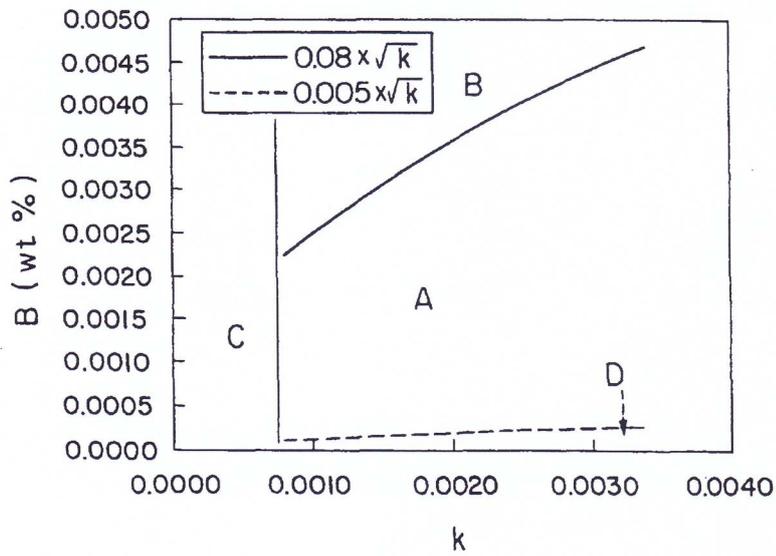


FIG. 2