

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 576**

51 Int. Cl.:

**C22C 38/02** (2006.01)

**C22C 38/04** (2006.01)

**C22C 38/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2010 E 10712049 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2553132**

54 Título: **Producto de acero con características de intemperización mejoradas en un entorno salino**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.09.2015**

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL INVESTIGACIÓN Y  
DESARROLLO SL (100.0%)  
C/ Chavarri, 6  
48910 Sestao, Bizkaia, ES**

72 Inventor/es:

**ANTONISSEN, JOACHIM;  
DE GRAVE, EDDY y  
MEJÍA GÓMEZ, JULIETH ALEXANDRA**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 544 576 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

Producto de acero con características de intemperización mejoradas en un entorno salino

### 5 Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a tipos de acero y productos hechos del mismo, que muestran un incremento de resistencia a la corrosión cuando son expuestos a un entorno rico en cloro. Estos aceros son conocidos como aceros intemperizados.

10

### Estado de la técnica

[0002] Los aceros intemperizados han sido estudiados y documentados durante algún tiempo. La resistencia a la corrosión es causada por una capa de óxido que se forma sobre la superficie del acero cuando éste es expuesto al entorno exterior. Los elementos de aleación tradicionales que mejoran este tipo de resistencia a la corrosión atmosférica son Cu, P, Cr y Ni. Sin embargo, los aceros intemperizados tradicionales han demostrado ser ineficaces en un entorno que contiene iones de Cl, es decir entornos marinos o costeros. Se observó que los iones de Cl desestabilizan algunos de los componentes estables que forman la capa protectora de óxido. Se han propuesto soluciones a este problema, principalmente en forma de cambios en la composición del acero. Los mejores resultados se han conseguido hasta la fecha aplicando niveles de Ni significativamente más elevados. Sin embargo, dado que una elevada cantidad de Ni es necesaria y teniendo en cuenta que el precio de Ni es un parámetro altamente crítico en la explotación comercial de aceros, esta solución no se considera ideal, y ha surgido una necesidad de una alternativa a la solución con Ni.

25 [0003] Una solución se describe en el documento JP2006118011, en forma de una composición de acero que comprende C, Al, Si, P, Ni, Cu, N, con Sn y/o Sb añadidos en una cantidad entre el 0,03 y el 0,5% en peso y uno o más de Ti, Nb, Mo, W, V, Ca o Mg, con la relación de masas de Ni/Cu menor que o igual a 0,5. La capacidad de intemperización en entornos salinos se obtiene principalmente mediante la presencia de Sb y/o Sn, que estabilizan la cantidad de iones de Fe<sup>2+</sup> cuando el acero está en un entorno húmedo y salino, reaccionando con iones de Fe<sup>3+</sup>,  
30 producidos mediante oxidación de Fe<sup>2+</sup>. Sin embargo, el uso de Sn y/o Sb es desventajoso por diversas razones:

- tanto Sn como Sb tienen un efecto perjudicial sobre la ductilidad en caliente, dado que disminuyen la solubilidad de Cu en austenita a alta temperatura
- el Sb tiene un efecto perjudicial sobre la tenacidad en soldadura
- 35 • el Sn no puede ser eliminado del acero durante el afino
- el Sb causa un riesgo de formar estibina (SbH<sub>3</sub>) - un compuesto tóxico e inflamable.

[0004] El documento JP-A-2001 262 271 desvela una chapa de acero de elevada resistencia a la tracción excelente en adhesión de galvanización y ductilidad.

40

### Objetivos de la invención

[0005] La presente invención pretende proporcionar un acero intemperizado con un contenido de Ni en el mismo orden de magnitud que en aceros intemperizados tradicionales, y con una resistencia a la corrosión  
45 incrementada en condiciones marinas o costeras, así como con excelentes propiedades mecánicas.

### Resumen de la invención

[0006] La invención se refiere a un producto de acero tal como se desvela en las reivindicaciones adjuntas.  
50 La invención se refiere, en particular, a un producto de acero tal como se desvela en la reivindicación independiente principal, adecuado para uso en entornos exteriores, en particular en condiciones salinas. El producto de acero de la invención puede ser cualquier tipo de elemento de construcción, tal como una chapa o viga de acero. En particular, la invención se refiere a una composición de acero caracterizada por los siguientes contenidos (en % en peso):

- 55 - Carbono entre el 0,03 y el 0,2,
- Manganeso entre el 0,5 y el 2,
- Cobre entre el 0,2 y el 0,4,
- Ti entre el 0,01 y el 0,07,
- Cr entre el 0,2 y el 0,5,

- 5
- Níquel entre el 0,1 y el 0,2,
  - Niobio entre el 0,02 y el 0,1,
  - Nitrógeno entre el 0 y el 0,01,
  - Azufre entre el 0 y el 0,01,
  - Fósforo entre el 0 y el 0,01,
  - Aluminio mayor del 0 y un máximo del 1,5,
  - Silicio entre el 0,25 y el 1,5,

10 siendo el resto Fe e impurezas accidentales, y en la que la suma de los niveles de Al y Si es mayor de aproximadamente el 0,85% en peso.

**[0007]** Según una realización preferida, los siguientes intervalos más estrechos se definen para Cu, Ti, Cr, Ni y Nb (en % en peso):

- 15
- Cobre entre el 0,2 y el 0,4
  - Ti entre el 0,01 y el 0,07,
  - Cr entre el 0,2 y el 0,5,
  - Níquel entre el 0,1 y el 0,2,
  - Niobio entre el 0,02 y el 0,1.
- 20

**[0008]** Según la realización preferida, el producto de acero según la invención no comprende Sn ni Sb.

**Descripción detallada de la invención**

25 **[0009]** La presente invención se refiere a un producto de acero del tipo de acero intemperizado, es decir un producto que muestra resistencia a la corrosión incrementada después de haber sido expuesto al entorno exterior durante un tiempo dado.

30 **[0010]** Según la invención, el producto de acero se define mediante una composición que consta de (en % en peso):

- Carbono entre el 0,03 y el 0,2,
- Manganeso entre el 0,5 y el 2,
- Cobre entre el 0,2 y el 0,4,
- 35 - Ti entre el 0,01 y el 0,07
- Cr entre el 0,2 y el 0,5,
- Níquel entre el 0,1 y el 0,2,
- Niobio entre el 0,02 y el 0,1,
- Nitrógeno entre el 0 y el 0,01,
- 40 - Azufre entre el 0 y el 0,01,
- Fósforo entre el 0 y el 0,01,
- Aluminio mayor del 0 y un máximo del 1,5,
- Silicio entre el 0,25 y el 1,5,

45 siendo el resto Fe e impurezas accidentales, y en la que la suma de los niveles de Al y Si es mayor del 0,85% en peso. La palabra "entre", tal como se usa anteriormente, debe entenderse como inclusiva de los límites del intervalo en cuestión.

50 **[0011]** Según una realización preferida, las cantidades de Cu, Ti, Cr, Ni y Nb son las siguientes (en % en peso):

- Cobre entre el 0,2 y el 0,4
- Ti entre el 0,01 y el 0,07,
- 55 - Cr entre el 0,2 y el 0,5,
- Níquel entre el 0,1 y el 0,2,

- Niobio entre el 0,02 y el 0,1,

Esta realización combina buen comportamiento de intemperización en condiciones salinas con excelentes propiedades mecánicas, debido a las cantidades mínimas de los elementos nombrados anteriormente (Cu, Ti, Cr, Ni, Nb).

**[0012]** La presente invención revela que las composiciones de acero de la invención favorecen la formación de goethita ( $\alpha$ -FeOOH) de grano fino en la capa de corrosión que se forma sobre la superficie de un producto de acero que tiene estas composiciones, debido al contenido de Al y Si combinado específico. Con "goethita de grano fino" se entiende goethita con tamaños de grano de aproximadamente 8 nm a aproximadamente 15 nm. La formación de dicha goethita de grano fino es beneficiosa para la estabilidad de la capa de óxido en condiciones salinas.

**[0013]** Debe observarse que las composiciones de la invención no necesariamente incluyen una adición de cantidades significativas de Ni, considerada como beneficiosa para la resistencia a la corrosión atmosférica en condiciones salinas. Las composiciones de la invención no comprenden Sn y Sb por encima de un nivel de impureza accidental. Preferentemente, el producto de acero de la invención no comprende Sb o Sn. Elementos tales como Nb, Ti, Cu, Cr se añaden para mejorar las propiedades mecánicas del acero.

**[0014]** La invención se refiere a cualquier tipo de producto de acero que tiene la composición reivindicada, por ejemplo chapas o vigas de acero, obtenido mediante cualquier proceso estándar de fabricación de acero, por ejemplo chapas o vigas laminadas en caliente o laminadas en frío.

Ejemplos

**[0015]** La tabla 1 muestra las composiciones de 3 muestras de prueba S1 a S3 que tienen contenidos de Al y Si dentro de la invención reivindicada, así como 2 muestras comparativas C1 y C2 que tienen contenidos de Al y Si que están fuera de los intervalos reivindicados y/o en las que el contenido de Al y Si combinado es menor del 0,85% en peso. Las muestras están fuera del objeto de las reivindicaciones adjuntas debido a la presencia de molibdeno en S1 y los niveles inferiores de Ti, Cu, Ni, Cr y Nb. Sin embargo, son ilustrativas de la influencia de la presencia combinada de Al y Si sobre la formación de goethita y, por lo tanto, sobre el comportamiento de acero intemperizado de productos de la invención.

**[0016]** Las muestras de prueba han sido obtenidas mediante procedimientos estándar de procesamiento de acero, que implican al menos una etapa de laminación en caliente, posiblemente seguida por una etapa de laminación en frío. Las muestras se sometieron a una prueba de inmersión y secado durante 60 días, usando una solución de NaCl 0,05 M, para poner a prueba el comportamiento de intemperización en condiciones salinas. Como resultado, se formaron capas de óxido sobre las muestras. La composición de estas capas de óxido se investigó mediante espectroscopia Mössbauer, usada en particular para medir el área relativa de goethita superparamagnética en la capa de óxido. La goethita superparamagnética tiene un tamaño de partícula entre 8 y 15 nm, en oposición a la goethita antiferromagnética, que tiene tamaños de partícula por encima de 15 nm.

**[0017]** La tabla 2 muestra claramente que los contenidos de Al y Si combinados según la presente invención dan origen a un considerable incremento del área relativa de la goethita de grano fino en la capa de óxido.

Tabla 1: composiciones ejemplares (en % en peso)

Muestra	C	Si	Al	P	Mn	S	N	Ti	Mo	Cu	Ni	Cr
S1	0,19	<b>0,35</b>	<b>1,2</b>	0,077	1,6	0,006	0,005	0,007	0,025	0,02	0,025	0,025
S2	0,07	<b>1</b>	<b>0,03</b>	0,02	0,5	0,003	0,003	-	-	0,3	-	-
S3	0,07	<b>0,25</b>	<b>0,8</b>	0,02	0,5	0,003	0,003	-	-	0,3	-	-
C1	0,07	<b>0,25</b>	<b>0,4</b>	0,02	0,5	0,003	0,003	-	-	0,3	-	-
C2	0,03	<b>0</b>	<b>1</b>	0,01	1,8	0,003	0,007	-	-	0,4	-	-

Tabla 2: Área relativa de goethita superparamagnética (en %)

Muestra	%
S1	51
S2	40
S3	29
C1	15
C3	16

**REIVINDICACIONES**

1. Un producto de acero que consta de (en % en peso):
- 5 - Carbono entre el 0,03 y el 0,2
  - Manganeso entre el 0,5 y el 2
  - Cobre entre el 0,2 y el 0,4,
  - Titanio entre el 0,01 y el 0,07,
  - Cromo entre el 0,2 y el 0,5,
  - 10 - Níquel entre el 0,1 y el 0,2,
  - Niobio entre el 0,02 y el 0,1,
  - Nitrógeno entre el 0 y el 0,01,
  - Azufre entre el 0 y el 0,01,
  - Fósforo entre el 0 y el 0,01,
  - 15 - Aluminio mayor del 0 y un máximo del 1,5,
  - Silicio entre el 0,25 y el 1,5,
- siendo el resto Fe e impurezas accidentales, y en el que la suma de los niveles de Al y Si es mayor del 0,85% en peso.
- 20 2. El producto de acero según la reivindicación 1, que no comprende Sn ni Sb.
3. Un producto de acero según la reivindicación 1 ó 2, siendo dicho producto una chapa o una viga.
- 25 4. Uso de un producto de acero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, como un producto que muestra un incremento de la resistencia a la corrosión cuando es expuesto a un entorno rico en cloro.
5. Uso de un producto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en condiciones exteriores salinas.