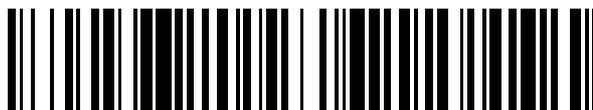


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 746**

51 Int. Cl.:

**C22C 38/00** (2006.01)  
**C22C 38/04** (2006.01)  
**C22C 38/06** (2006.01)  
**C22C 38/16** (2006.01)  
**C21D 3/04** (2006.01)  
**C21D 9/46** (2006.01)  
**C21D 9/56** (2006.01)  
**C21D 8/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2011 E 11713766 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2534271**

54 Título: **Una chapa de acero adecuada para esmaltado y procedimiento para producir dicha chapa**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VAN STEENBERGE, NELE;  
LEVEAUX, MARC;  
DUPREZ, LODE y  
GOUSSELOT, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 545 746 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

Una chapa de acero adecuada para esmaltado y procedimiento para producir dicha chapa

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere a una chapa de acero adecuada para esmaltado, y a un procedimiento para la descarburación superficial de una chapa de acero, como una preparación para esmaltar el acero.

10

**Estado de la técnica.**

[0002] El nivel de carbono de una chapa de acero tiene una importante influencia sobre los resultados en términos de calidad superficial de una capa de esmalte aplicada sobre la superficie de la chapa. Un nivel de carbono elevado en la superficie de la chapa puede dar origen a la formación de burbujas de CO gaseoso, que son perceptibles como puntos negros y cráteres en la superficie del esmalte. Por otro lado, cuando un nivel de carbono suficientemente elevado está presente inicialmente en la masa, este carbono forma cementita gruesa durante la laminación en caliente que se agrieta en el momento de la laminación en frío. Estas grietas son capaces de capturar hidrógeno que penetra en el acero durante el proceso de esmaltado. Cuando se captura hidrógeno de forma insuficiente, la presión se elevará en la superficie de acero/esmalte lo que da origen a la llamada deformación "en escamas de pescado" del esmalte.

[0003] Es ventajoso, por lo tanto, descarburar el acero solamente en una capa en la superficie del acero, es decir llevar a cabo una descarburación superficial. El documento JP-A-2282421 describe dicho procedimiento, en el que se produce una chapa de acero resistente al envejecimiento colada y recocida de forma continua para esmaltado, caracterizado porque un desbaste plano de acero colado de forma continua que contiene C entre el 0,0025 y el 0,0050% en peso, Si como máximo el 0,03% en peso, Mn entre el 0,1 y el 0,6% en peso, P entre el 0,005 y el 0,03% en peso, S entre el 0,005 y el 0,03% en peso, Al como máximo el 0,01% en peso, N como máximo el 0,004% en peso, Cu entre el 0,01 y el 0,06% en peso, O entre el 0,02 y el 0,06% en peso, V entre el 0,01 y el 0,06% en peso, el resto Fe e impurezas inevitables, es laminado en caliente con una temperatura de acabado mayor que o igual a 800°C, y una temperatura de bobinado de 600-800°C, laminado en frío con una proporción de reducción mayor que o igual al 60% y sometido a un recocido de descarburación a 700-900°C durante 30 s-3 min, llevado a cabo en un horno de recocido continuo que tiene una atmósfera de descarburación compuesta por el 1-20% de vapor de agua, hidrógeno gaseoso en una cantidad mayor que o igual a dos veces la cantidad de vapor de agua, y siendo el resto principalmente nitrógeno gaseoso, para reducir el nivel de C para que sea menor que o igual al 0,002% en peso. El documento JP-A-6116634 describe un procedimiento similar, pero en el que el material de partida no tiene vanadio y el nivel de C inicial es hasta el 0,015% en peso y se añade B en lugar de V para la captura de H.

[0004] Ambos procedimientos de la técnica anterior dan como resultado chapas de acero completa o superficialmente descarburadas que son adecuadas para esmaltado mediante Esmaltado Directo en Blanco (DWE), en el que un revestimiento de esmalte blanco se aplica sobre la superficie, seguido por una etapa de cocción. Dado que el nivel de carbono inicial es bastante bajo, no se consigue la resistencia a las escamas de pescado debidas a la formación de cementita. Para compensar esto, en la técnica anterior se usa un acero con un nivel de oxígeno elevado y un nivel de Al limitado, junto con elementos de aleación específicos tales como B, V. Gracias al contenido de Al limitado, se forman óxidos de Si y Mn y nitruros de B y V dentro de la masa del acero, que son beneficiosos contra la aparición de escamas de pescado. Sin embargo, esta aleación implica costes extra y causa algunas dificultades técnicas, por ejemplo implicando colada con V. Además, las chapas descarburadas de la técnica anterior tienen una conformabilidad bastante baja según lo atestiguado por los valores del coeficiente de Lankford ( $r_m$ ). Estos valores no superan 1,8 lo que es una preocupación cuando se prevé embutición profunda. En particular, la figura 1 del documento JP6116634 muestra que valores de  $r_m$  entre 1,6 y 1,8 se consiguen solamente para un intervalo muy estrecho de nivel de carbono antes del recocido de descarburación. Por debajo del 0,0050% en peso de C y por encima del 0,0150% en peso de C, el valor de  $r_m$  se deteriora.

55 **Objetivos de la invención**

[0005] La presente invención pretende proporcionar una chapa de acero parcialmente descarburada adecuada para esmaltado que no padezca las desventajas de la técnica anterior mencionada anteriormente.

**Resumen de la invención**

**[0006]** La invención se refiere a chapas y productos de acero y a un procedimiento de producción tal como se desvela en las reivindicaciones adjuntas. La invención se refiere, por lo tanto, a una chapa de acero laminada adecuada para esmaltado, teniendo dicha chapa un perfil de carbono, definido por un gradiente del nivel de C desde un nivel  $C_{\text{superficie}}$  en al menos una superficie de la chapa, hasta un nivel  $C_{\text{masa}}$  en la masa de la chapa, siendo  $C_{\text{masa}}$  mayor que  $C_{\text{superficie}}$ , y con:

- 10 -  $C_{\text{masa}}$  mayor que el 0 y menor que o igual al 0,08% en peso,
- $C_{\text{superficie}}$  entre el 0 y el 0,015% en peso,
- Al entre el 0,012% en peso y el 0,07% en peso,
- Mn entre el 0,12% en peso y el 0,45% en peso,
- O menor que el 0,01% en peso
- y opcionalmente:
- 15 - Cu entre el 0,025% en peso y el 0,1% en peso
- S entre el 0,008% en peso y el 0,04% en peso,
- 20 - Ca entre el 0,0005% en peso y el 0,005% en peso siendo el resto Fe e impurezas accidentales, y en la que la profundidad a la que el nivel de C alcanza  $(C_{\text{masa}}+C_{\text{superficie}})/2$ , es mayor que 75  $\mu\text{m}$ .

**[0007]** Según una realización preferida, la chapa de acero de la invención tiene un valor de  $r_m$  entre 1,8 y 2,1.

25 **[0008]** Según realizaciones específicas,  $C_{\text{superficie}}$  está entre el 0,005% en peso y el 0,015% en peso, o entre el 0 y el 0,005% en peso.

**[0009]** Según otras realizaciones específicas,  $C_{\text{masa}}$  está entre el 0,02% en peso y el 0,08% en peso, o entre el 0,025% en peso y el 0,08% en peso o entre el 0,025% en peso y el 0,06% en peso.

30 **[0010]** Según otra realización, el nivel de Al está entre el 0,02% en peso y el 0,06% en peso.

**[0011]** Según una realización adicional, dicha profundidad está entre 130  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ .

35 **[0012]** La invención también se refiere a una chapa de acero esmaltada que consta de una chapa de acero según cualquiera de los párrafos anteriores, provista de una capa de esmalte.

**[0013]** La invención se refiere, además, a un producto de acero producido a partir de una chapa según la invención, y a un producto de acero esmaltado que consta de dicho producto, provisto de una capa de esmalte.

40 **[0014]** La invención también se refiere a un procedimiento para producir una chapa de acero laminada para esmaltado, que comprende las etapas de:

45 - someter a un desbaste plano de acero a laminación en caliente seguida por bobinado, y laminación en frío, para obtener una chapa de acero laminada en frío, comprendiendo dicho desbaste plano la siguiente composición inicial:

- 50 - C entre el 0,02% en peso y el 0,08% en peso,
- Al entre el 0,012% en peso y el 0,07% en peso,
- Mn entre el 0,12% en peso y el 0,45% en peso,
- O menor que el 0,01% en peso
- y opcionalmente:
- 55 - Cu entre el 0,025% en peso y el 0,1% en peso,
- S entre el 0,008% en peso y el 0,04% en peso,
- Ca entre el 0,0005% en peso y el 0,005% en peso,

- siendo el resto Fe e impurezas accidentales,

5 - someter a dicha chapa laminada en frío a una etapa de recocido continuo, en la que dicha chapa es expuesta durante un tiempo de descarburación a una atmósfera de descarburación que comprende vapor de agua e hidrógeno gaseoso, en la que el contenido de H<sub>2</sub> está entre el 1% en volumen y el 95% en volumen, el contenido de H<sub>2</sub>O entre el 0,04% en volumen y el 33% en volumen, siendo el resto principalmente nitrógeno gaseoso, estando la proporción pH<sub>2</sub>O/pH<sub>2</sub> entre 0,04 y 0,5.

10 **[0015]** Según una realización preferida, dicho recocido continuo tiene lugar a una temperatura de recocido entre 760°C y 850°C, y durante un tiempo de descarburación entre 45 s y 300 s.

**[0016]** Según una realización específica, la temperatura de recocido está entre 800°C y 850°C.

15 **[0017]** Según realizaciones específicas del procedimiento de la invención, el nivel de C inicial está entre el 0,025% en peso y el 0,08% en peso o entre el 0,025% en peso y el 0,06% en peso.

**[0018]** Según una realización adicional, el nivel de Al inicial está entre el 0,02% en peso y 0,06% en peso.

20 **[0019]** Según una realización específica, la proporción pH<sub>2</sub>O/pH<sub>2</sub> está entre 0,04 y 0,25.

**[0020]** El procedimiento de la invención puede comprender además una etapa de sobrevejecimiento a una temperatura entre 350°C y 450°C durante un periodo de tiempo entre 100 s y 500 s. El procedimiento puede comprender además una etapa de pasada de temperizado con una reducción de entre el 0,3% y el 1,5%.

## 25 **Breve descripción de las figuras**

**[0021]**

30 La figura 1 ilustra el perfil de carbono en una chapa de acero según la invención.

La figura 2 ilustra un ejemplo de una etapa de recocido utilizable en el procedimiento de la invención.

## **Descripción detallada de la invención**

35 **[0022]** La chapa de acero de la invención tiene un perfil de C, definido mediante un gradiente del nivel de C desde un valor más bajo C<sub>superficie</sub> en la superficie hasta un valor más elevado C<sub>masa</sub> en la masa. La chapa es obtenible mediante un procedimiento que incluye una etapa de descarburación continua, tal como se describirá más adelante en este texto. La figura 1 ilustra la distribución de carbono a través del grosor de dos chapas según la invención, con un grosor de 0,7 mm. La curva 10 ilustra una chapa que comprende una sección de masa 11, donde  
40 el nivel de C, C<sub>masa</sub> es sustancialmente constante, y dos secciones superficiales 12 (una en cada lado de la chapa), mostrando cada sección superficial el perfil de C. El nivel superficial se define como el valor mínimo del perfil de C, medido mediante una técnica de medición adecuada (por ejemplo espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente (GD-OES), que permite la medición de la composición como análisis de profundidad). En una chapa de acero según la invención, el nivel de C en la superficie es como máximo el 0,015% en peso, mientras que C<sub>masa</sub> es mayor que el cero y menor que o igual al 0,08% en peso. Al mismo tiempo, C<sub>masa</sub> es mayor que C<sub>superficie</sub>. Según una  
45 realización, C<sub>superficie</sub> está entre el 0,005% en peso y el 0,015% en peso. Según otra realización, C<sub>superficie</sub> está entre el 0 y el 0,005% en peso.

50 **[0023]** La curva 10 es un ejemplo de una chapa donde la descarburación no ha tenido lugar por todo el grosor de la chapa. Esto significa que el nivel C<sub>masa</sub> es igual al nivel de C inicial aplicado en el procedimiento de producción (descrito más adelante en más detalle). Según realizaciones que corresponden a realizaciones del procedimiento de la invención (véase más adelante), C<sub>masa</sub> está entonces entre el 0,02% en peso y el 0,08% en peso, o entre el 0,025% en peso y el 0,08% en peso, o entre el 0,025% en peso y el 0,06% en peso o entre el 0,025% en peso y el 0,05% en peso. La curva 13 ilustra el caso en el que la descarburación ha continuado hasta el  
55 plano medio de la chapa. En este caso, C<sub>masa</sub> es más pequeño que el nivel de C inicial del procedimiento, y el perfil de C se extiende sobre cada mitad de la anchura de la chapa.

**[0024]** La chapa descarburada según la invención comprende además Al, Mn y posiblemente S, Cu y Ca. Al contrario que en las referencias de la técnica anterior, el nivel de oxígeno debe mantenerse por debajo del 0,01% en

peso. Según una realización preferida de la chapa de acero de la invención, no se añade deliberadamente oxígeno a la composición, sino que está permitido solamente a niveles de impureza. La resistencia a la formación de escamas de pescado está garantizada por el nivel de C inicial más elevado, así que no se requiere formación de óxidos para este fin. Esto significa que no están incluidos elementos de aleación especiales tales como V. Además, el N se mantiene lo más bajo posible.

**[0025]** El nivel de Al en la chapa de la invención está entre el 0,012% en peso y el 0,07% en peso, que es más elevado que el nivel de Al permitido en las referencias de la técnica anterior mencionadas anteriormente. En los documentos de la técnica anterior mencionados, es necesario que el Al esté limitado para evitar desoxidación, para garantizar la formación de los óxidos que trabajarán contra la formación de escamas de pescado. En el procedimiento de la invención (véase más adelante), Al es obligatorio para desoxidación y la unión de N libre para evitar el envejecimiento de las propiedades mecánicas. Cuando el nivel de Al es menor que el 0,012% en peso, tiene lugar una desoxidación insuficiente, y se requiere la unión de N a través de otros medios. Añadir Al a niveles mayores que el 0,07% en peso significa un incremento del coste del proceso, y un deterioro de la calidad del esmaltado. Un intervalo más preferido para el nivel de Al, relacionado con condiciones más optimizadas en términos de desoxidación y coste/calidad del esmaltado está entre el 0,02% en peso y el 0,06% en peso.

**[0026]** Mn está presente entre el 0,12% en peso y el 0,45% en peso. Este elemento se añade para controlar las propiedades de resistencia del acero y para evitar la formación de azufre libre.

**[0027]** Cobre, azufre y calcio pueden añadirse opcionalmente por encima del nivel de impureza, de forma más precisa en los intervalos del 0,025% en peso al 0,1% en peso, del 0,008% en peso al 0,04% en peso y del 0,0005% en peso al 0,005% en peso respectivamente. Estos elementos mejoran la calidad del esmaltado.

**[0028]** El resto de la composición de la chapa de acero según la invención consta de Fe e impurezas accidentales. Los siguientes elementos pueden estar presentes como impurezas a niveles que son preferentemente menores que los valores (en % en peso) dados en la tabla 1:

Tabla 1: Niveles de impurezas

|    |          |
|----|----------|
| Si | < 0,1    |
| P  | < 0,03   |
| Ti | < 0,01   |
| Cr | < 0,2    |
| Ni | < 0,2    |
| As | < 0,02   |
| Sn | < 0,02   |
| Nb | < 0,01   |
| V  | < 0,01   |
| Sb | < 0,02   |
| Mo | < 0,03   |
| B  | < 0,0005 |
| N  | < 0,007  |

**[0029]** En una chapa de acero de la invención, la profundidad del perfil de C, que está definida como la profundidad a la que el nivel de C alcanza  $(C_{\text{masa}} + C_{\text{superficie}}) / 2$ , es mayor que 75  $\mu\text{m}$ , para garantizar una buena capacidad de esmaltado. Según una realización, dicha profundidad está entre 130  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ .

**[0030]** Las chapas de acero según la invención, es decir con un nivel de C en la superficie entre el 0 y el 0,015% en peso son adecuadas para esmaltado 2C/1F, es decir esmaltado aplicando un esmalte de primera capa, seguido por un revestimiento de esmalte externo, siendo ambos revestimientos sometidos a una etapa de cocción, y para esmaltado 1C/1F, es decir esmaltado aplicando una capa de esmalte sometida a una etapa de cocción. Chapas de acero con bajos niveles de C (es decir del 0,005% en peso y menos) en la superficie pueden ser adecuadas también para Esmaltado Directo en Blanco (DWE).

**[0031]** Según una realización preferida, el valor de  $r_m$  de una chapa de acero según la invención está entre 1,8 y 2,1. Esto significa que la chapa de acero tiene una mejor conformabilidad que las chapas de acero de la técnica anterior mencionadas anteriormente. En la presente descripción, el valor de "r" se refiere a la proporción de

deformación permanente (también conocida como el factor de anisotropía), que es la proporción del esfuerzo máximo unitario en la dirección de la anchura con respecto al esfuerzo máximo unitario en la dirección del grosor cuando un material de acero es sometido a tracción en tensión uniaxial más allá de su límite elástico. El valor de "r<sub>m</sub>" se define como  $\frac{1}{4}(r_{90} + 2*r_{45} + r_0)$ , con r<sub>90</sub>, r<sub>45</sub> y r<sub>0</sub> los valores de r tal como se ha definido anteriormente, medidos en 5 muestras orientadas respectivamente a 90°, 45° y 0° con respecto a la dirección de laminación. En una chapa de acero según la invención, la resistencia a la formación de escamas de pescado está garantizada por el nivel de C inicial más elevado aplicado en el procedimiento (véase más adelante).

**[0032]** La chapa de acero de la invención puede producirse sometiendo a un desbaste plano de acero con una composición de acero inicial específica a laminación en caliente, bobinado y laminación en frío, y sometiendo a la chapa laminada en frío a descarburación superficial continua. La composición inicial se caracteriza principalmente por un nivel de C más elevado en comparación con la técnica anterior, y por un nivel de Al más elevado y un nivel de oxígeno más bajo. No se realiza adición deliberada de elementos como V, Nb o B, mientras que se sigue permitiendo producir chapas de acero esmaltadas con una elevada resistencia a la formación de escamas de pescado y buena calidad superficial del esmalte. El nivel de C inicial está entre el 0,02% en peso y el 0,08% en peso, más preferentemente entre el 0,025% en peso y el 0,08% en peso. Esto es mayor que los niveles de C iniciales desvelados en las referencias de la técnica anterior mencionadas anteriormente. A pesar de dichos niveles de C iniciales más elevados, el procedimiento de la invención permite obtener chapas de acero con características de conformabilidad mejoradas en comparación con la técnica anterior. Mientras que el documento JP6116634 indica que, por encima del 0,015% en peso de carbono inicial, no es posible obtener descarburación aceptable y buena conformabilidad, la composición de partida de la invención no plantea estos problemas. La descarburación es posible hasta un nivel aceptable, mientras que la conformabilidad es excelente. Cuando el nivel de C inicial es menor que el 0,02% en peso, se produce formación de cementita insuficiente, lo que deteriora la resistencia a las escamas de pescado. Niveles de C por encima del 0,08% en peso causaban niveles de resistencia demasiado elevados y, por lo tanto, reducían la conformabilidad. Intervalos específicos para el nivel de C inicial, relacionados con características más optimizadas en términos de resistencia a escamas de pescado y resistencia/conformabilidad están entre el 0,025% en peso y el 0,06% en peso y entre el 0,025% en peso y el 0,05% en peso.

**[0033]** La composición de acero inicial según el procedimiento de la invención comprende además Al, Mn y posiblemente O, S, Cu y Ca en los mismos intervalos que la chapa descarburada descrita anteriormente, siendo el resto Fe y las impurezas accidentales enumeradas en la tabla 1. Un intervalo más preferido para el nivel de Al inicial, relacionado con condiciones más optimizadas en términos de desoxidación y coste/calidad del esmaltado está entre el 0,02% en peso y el 0,06% en peso. Según una realización preferida del procedimiento de la invención, no se añade deliberadamente oxígeno a la composición, sino que solamente se permite a niveles de impureza.

**[0034]** El procedimiento de la invención comprende etapas convencionales de laminar en caliente y laminar en frío un desbaste plano de acero de la composición anterior. Según la realización preferida, el desbaste plano se (re)calienta a una temperatura por encima de 1050°C, se somete a laminación en caliente con una temperatura de acabado entre 850°C y 950°C, y se bobina a una temperatura de bobinado entre 620°C y 770°C. Aún según la realización preferida, la laminación en frío se realiza con una reducción de como mínimo el 50%. El grosor final de la chapa laminada en frío está preferentemente entre 0,2 y 2 mm.

**[0035]** El recocido de descarburación se realiza en un horno de recocer para recocido continuo (es decir recocido mientras la chapa laminada en frío se mueve a través del horno a una velocidad dada, determinando dicha velocidad el tiempo de recocido, es decir el tiempo pasado a la temperatura de recocido) tal como se conoce en la técnica, posiblemente provisto de un dispositivo de inyección de vapor para aplicar una atmósfera de recocido dada.

**[0036]** La figura 2 muestra un ejemplo de una disposición de un horno de recocer utilizable en el procedimiento de la invención, comenzando con la fase de calentamiento 1 en la que la temperatura asciende a la temperatura de recocido. La fase 2 representa la auténtica fase de recocido (homogeneización de temperaturas). La fase 3 es una etapa de sobreenvjecimiento. La fase 2 puede constar de uno o más periodos con una temperatura de recocido diferente (constante o promedio) y una atmósfera de recocido diferente en cada periodo. En términos prácticos, los diferentes periodos a diferentes condiciones pueden obtenerse dividiendo la zona de recocido en subsecciones e inyectando vapor de H<sub>2</sub>O en una atmósfera que comprende H<sub>2</sub>, en diversos puntos a lo largo de la línea de recocido (véase el ejemplo más adelante en esta descripción).

**[0037]** Según la invención, la descarburación superficial se realiza en una atmósfera de descarburación que comprende vapor de agua e hidrógeno gaseoso, siendo el resto esencialmente nitrógeno gaseoso, con el contenido de H<sub>2</sub> entre el 1% en volumen y el 95% en volumen, el contenido de H<sub>2</sub>O entre el 0,04% en volumen y el 33% en

volumen, estando la proporción de presiones parciales  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  entre 0,04 y 0,5, más preferentemente entre 0,04 y 0,25. La composición anterior describe la atmósfera al comienzo del tiempo de descarburación. Está claro que durante la descarburación, la composición de la atmósfera cambiará, principalmente debido a la reacción de descarburación que tiene lugar (formación de  $H_2$  y  $CO$ ). Además al comienzo del tiempo de descarburación, 5 pequeñas cantidades de otros gases pueden haberse formado ya o pueden estar presentes como impurezas en la atmósfera. La presión total a la que el recocido de descarburación superficial tiene lugar puede ser presión atmosférica, o una presión diferente de la atmosférica pero dentro de límites generalmente conocidos aplicados en este tipo de proceso de recocido.

10 **[0038]** Según una realización, la atmósfera de descarburación puede prepararse con una mezcla de  $H_2$  y  $N_2$  con entre el 1,5 y el 5% de  $H_2$  en la que se inyecta vapor de  $H_2O$ , de modo que  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  está entre 0,04 y 0,5. El valor mínimo de esta proporción garantiza que suficiente  $H_2O$  está presente para obtener descarburación según la fórmula  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ . El máximo de dicho intervalo garantiza que la oxidación de Fe y del horno se evita. Un intervalo más preferido para  $p_{H_2O}/p_{H_2}$ , relacionado con condiciones más optimizadas en términos de suficiente 15 descarburación y que evita la aparición de oxidación de Fe está entre 0,04 y 0,25.

**[0039]** En el procedimiento de la invención, la atmósfera de descarburación se aplica durante al menos uno de dichos periodos con una temperatura de recocido diferente (constante o promedio) y una atmósfera de recocido diferente en cada periodo, preferentemente durante la totalidad de la fase 2. En lo sucesivo, el "tiempo de 20 descarburación" se refiere al tiempo pasado en las condiciones de la atmósfera de descarburación.

**[0040]** El tiempo de descarburación y la temperatura de recocido se seleccionan para obtener una chapa de acero según la invención. Está dentro del conocimiento del experto en la materia descubrir combinaciones adecuadas de tiempo de descarburación y temperatura de recocido en base a los ejemplos que se dan más 25 adelante en esta descripción. Según una realización preferida, el tiempo de descarburación está entre 45 s y 300 s y la temperatura de recocido entre 760°C y 850°C. Cuando la proporción  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  es menor de aproximadamente 0,1, el tiempo de descarburación es preferentemente mayor de 70 s. Un intervalo más preferido de la temperatura de recocido, aplicable en combinación con cualquier tiempo de descarburación entre 45 s y 300 s está entre 800°C y 850°C. La temperatura no es necesariamente constante durante el tiempo de descarburación. Las fluctuaciones de 30 la temperatura pueden producirse debido a variaciones en la velocidad de la línea. Una etapa de sobrevejecimiento puede aplicarse a una temperatura entre 350°C y 450°C durante un periodo de tiempo entre 100 s y 500 s. Una pasada de temperizado puede aplicarse además con una reducción de entre el 0,3% y el 1,5%.

### Ejemplos

35 **[0041]** Los resultados de los ensayos industriales realizados por el solicitante se describirán seguidamente, así como una serie de ensayos de laboratorio. Todas las muestras puestas a prueba se produjeron a partir de composiciones de partida según la invención. La temperatura de bobinado era 725°C. Se llevaron a cabo dos ensayos industriales. El grosor de la chapa laminada en frío sometida a recocido de descarburación en el ensayo 40 industrial 1 era 0,6 mm; en el segundo ensayo industrial el grosor era 1 mm.

**[0042]** La línea de recocido continuo en la que se llevaron a cabo los ensayos industriales consta de una sección de calentamiento, dos zonas de homogeneización, una parte de enfriamiento y sobrevejecimiento. La 45 atmósfera de recocido constaba principalmente de una mezcla de  $H_2$  y  $N_2$ , con vapor de  $H_2O$  que es inyectado en la primera y/o la segunda zona de homogeneización. En el primer ensayo, se inyectó vapor de  $H_2O$  solamente en la segunda zona de homogeneización. En el segundo ensayo, se inyectó  $H_2O$  en la primera y la segunda zona de homogeneización. El sobrevejecimiento se realizó en ambos ensayos a 400°C. El tiempo de sobrevejecimiento dependía de la velocidad de la línea, por ejemplo a una velocidad de la línea de 180 m/min, el tiempo de sobrevejecimiento era 232 s. La tabla 2 muestra las condiciones de recocido para ambos ensayos (numerados 50 como ensayo 1 y ensayo 2). La tabla 3 muestra la composición aparte de C, para un número de las muestras mostradas en la tabla 1.

**[0043]** En el ensayo industrial 1, la proporción  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  está por debajo del intervalo de 0,04-0,5 en la primera zona de homogeneización (debido al hecho de que no se realiza inyección de  $H_2O$ ). El tiempo de 55 descarburación en este ensayo es el tiempo pasado en la segunda zona de homogeneización, donde la  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  está dentro de dicho intervalo. Éste es un ejemplo, por lo tanto, de un proceso en el que la fase 2 tal como se muestra en la figura 1 comprende un primer periodo en el que las condiciones de la presente invención no se cumplen, y un segundo periodo en el que estas condiciones se cumplen. Dicho proceso está dentro del alcance de la presente invención.

- [0044]** En el ensayo industrial 2, se realizó inyección de H<sub>2</sub>O en ambas zonas de homogeneización. El tiempo de descarburación indicado en este caso es el tiempo pasado en las zonas de homogeneización 1 y 2. La temperatura de recocido es el promedio de las temperaturas en las zonas de homogeneización 1 y 2. Los valores de p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub> indicados en la tabla 1 son los valores promedio en la zona de homogeneización 1 en la que se inyectó más H<sub>2</sub>O. Sin embargo, se estima que el p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub> en la zona de homogeneización 2 está también en el intervalo de 0,04-0,5. En el ensayo industrial 2, podían conseguirse tiempos de descarburación más largos en comparación con el primer ensayo, para velocidades de la línea similares, que causan una descarburación más potente.
- 10 **[0045]** Los ensayos de laboratorio (marcados como “ensayo 3” en la tabla 2), se llevaron a cabo en muestras que se sometieron a una simulación de la etapa de recocido continuo, en las condiciones mostradas en la tabla 2. Estos ensayos se llevaron a cabo en una atmósfera de HN<sub>x</sub> con el 5% de H<sub>2</sub>, con H<sub>2</sub>O añadida para obtener una p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub> en el intervalo [0,04-0,5].
- 15 **[0046]** Muestras de los tres ensayos se sometieron a un proceso de esmaltado en el que se deposita un esmalte de primera capa, estando este esmalte diseñado especialmente para determinar el papel de C en las características del esmalte. Se descubrió que la adhesión de la capa de esmaltado era buena para todas las muestras puestas a prueba. El aspecto del esmaltado era bueno para niveles de C en la superficie de, cómo máximo, el 0,015% en peso, y para profundidades del perfil de 75 μm hasta 250 μm, tal como se muestra en la tabla
- 20 1. No hay ninguna razón para concluir a partir de los resultados, sin embargo, que la cantidad de esmaltado se deteriora a valores de profundidad mayores que 250 μm. Dichos valores de profundidad mayores no están, por lo tanto, excluidos del alcance de la invención. Todas las muestras puestas a prueba mostraban una buena resistencia a las escamas de pescado.
- 25 **[0047]** La tabla 2 resume los resultados después de descarburación en términos del nivel de C en la superficie (es decir nivel mínimo del perfil de C, medido mediante GD-OES), la profundidad del perfil de C, y la calidad de una capa de esmalte producida sobre la superficie de las muestras. Las muestras 25 a 35 produjeron un mal aspecto de esmaltado, que puede atribuirse a una insuficiente profundidad del perfil de C (según lo determinado mediante la profundidad a la que el nivel de C alcanza ( $C_{\text{superficie}} + C_{\text{masa}}/2$ ), y/o un nivel de C en la superficie que es
- 30 demasiado elevado. La razón para estos resultados negativos puede atribuirse a las condiciones de la prueba, la temperatura de recocido que es demasiado baja, el tiempo de descarburación demasiado corto o la proporción de p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub> demasiado baja, o una combinación de estos factores.
- [0048]** La tabla 4 muestra las propiedades mecánicas de una serie de muestras tomadas de las chapas de
- 35 los ensayos industriales 1 y 2. De forma importante, la conformabilidad en términos del valor de r<sub>m</sub> es excelente, a pesar del nivel de C inicial que es mayor que en la técnica anterior: r<sub>m</sub> está entre 1,8 y 2,1. Estos resultados prueban que el procedimiento de la invención permite producir chapas de acero adecuadas para esmaltado, partiendo de un nivel de C inicial mayor que el 0,02% en peso, permitiendo las chapas resultantes buena calidad de esmaltado y resistencia a la formación de escamas de pescado, y teniendo muy buenas características de conformabilidad.
- 40

Tabla 2: Visión general de condiciones experimentales y resultados

| Nº muestra | Nº de ensayo | Cl inicial (ppm <sub>1</sub> ) | Tiempo de descarburación (s) | Temp. de recocido (°C) | pH <sub>2</sub> O/pH <sub>2</sub> (-) | C <sub>sup</sub> (ppm) | Profundidad (µm) | Aspecto de esmaltado | ¿Según invención? |
|------------|--------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------|----------------------|-------------------|
| 1          | 1            | 362                            | 45                           | 807                    | 0,12                                  | 126                    | 90               | bueno                | s                 |
| 2          | 3            | 330                            | 70                           | 770                    | 0,05                                  | 123                    | 92               | bueno                | s                 |
| 3          | 3            | 330                            | 70                           | 770                    | 0,12                                  | 108                    | 100              | bueno                | s                 |
| 4          | 3            | 330                            | 70                           | 770                    | 0,24                                  | 47                     | 94*              | bueno                | s                 |
| 5          | 1            | 367                            | 90                           | 782                    | 0,16                                  | 132                    | 123              | bueno                | s                 |
| 6          | 1            | 367                            | 90                           | 785                    | 0,16                                  | 133                    | 130              | bueno                | s                 |
| 7          | 2            | 330                            | 90                           | 810                    | 0,13                                  | 87                     | 130*             | bueno                | s                 |
| 8          | 2            | 346                            | 90                           | 817                    | 0,09                                  | 89                     | 116*             | bueno                | s                 |
| 9          | 2            | 386                            | 105                          | 801                    | 0,12                                  | 106                    | 130              | bueno                | s                 |
| 10         | 2            | 348                            | 105                          | 809                    | 0,11                                  | 88                     | 145*             | bueno                | s                 |
| 11         | 2            | 316                            | 105                          | 817                    | 0,12                                  | 78                     | 180              | bueno                | s                 |
| 12         | 2            | 346                            | 105                          | 824                    | 0,09                                  | 81                     | 142*             | bueno                | s                 |
| 13         | 2            | 360                            | 126                          | 799                    | 0,09                                  | 106                    | 138*             | bueno                | s                 |
| 14         | 2            | 348                            | 126                          | 814                    | 0,09                                  | 76                     | 124*             | bueno                | s                 |
| 15         | 2            | 375                            | 126                          | 824                    | 0,09                                  | 76                     | 140*             | bueno                | s                 |
| 16         | 3            | 330                            | 155                          | 840                    | 0,05                                  | 51                     | 94*              | bueno                | s                 |
| 17         | 3            | 330                            | 155                          | 840                    | 0,12                                  | 61                     | 94*              | bueno                | s                 |
| 18         | 3            | 330                            | 155                          | 840                    | 0,24                                  | 35                     | 94*              | bueno                | s                 |
| 19         | 2            | 391                            | 209                          | 815                    | 0,08                                  | 68                     | 121*             | bueno                | s                 |
| 20         | 2            | 437                            | 209                          | 817                    | 0,08                                  | 70                     | 145*             | bueno                | s                 |
| 21         | 2            | 340                            | 209                          | 821                    | 0,07                                  | 71                     | 222              | bueno                | s                 |
| 22         | 1            | 500                            | 45                           | 795                    | 0,08                                  | 211                    | 40               | malo                 | n                 |
| 23         | 1            | 491                            | 45                           | 796                    | 0,09                                  | 164                    | 75               | malo                 | n                 |
| 24         | 1            | 490                            | 45                           | 800                    | 0,09                                  | 177                    | 49               | malo                 | n                 |
| 25         | 1            | 360                            | 45                           | 793                    | 0,09                                  | 150                    | 70               | malo                 | n                 |
| 26         | 1            | 360                            | 45                           | 794                    | 0,09                                  | 167                    | 75               | malo                 | n                 |
| 27         | 1            | 360                            | 45                           | 795                    | 0,09                                  | 176                    | 68               | malo                 | n                 |
| 28         | 3            | 330                            | 70                           | 770                    | 0,01                                  | 198                    | 57               | malo                 | n                 |
| 29         | 2            | 363                            | 105                          | 743                    | 0,17                                  | 187                    | 135              | malo                 | n                 |
| 30         | 2            | 370                            | 105                          | 752                    | 0,16                                  | 165                    | 120              | malo                 | n                 |
| 31         | 3            | 330                            | 155                          | 840                    | 0,01                                  | 192                    | 89               | malo                 | n                 |

<sup>1</sup>: 1% en peso = 10<sup>4</sup> ppm

**[0049]** Los valores de profundidad dados en la tabla 1 son valores de la profundidad a la que el nivel de C alcanza  $(C_{\text{superficie}} + C_{\text{masa}}) / 2$ . Las mediciones de profundidad indicadas con “\*” muestran la profundidad máxima que podía medirse con el equipo aplicado. El valor real es, por lo tanto, mayor que este valor.

5

Tabla 3: composición de muestras (nivel de C en la tabla 1, los elementos restantes están por debajo del nivel de impureza, el resto es Fe)

| Nº de muestra | Al (% en peso) | Mn (% en peso) | Cu (% en peso) | S (% en peso) |
|---------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| 1             | 0,024          | 0,18           | 0,022          | 0,0049        |
| 5             | 0,03           | 0,18           | 0,028          | 0,0046        |
| 6             | 0,028          | 0,19           | 0,041          | 0,0052        |
| 9             | 0,035          | 0,18           | 0,029          | 0,0088        |
| 11            | 0,034          | 0,17           | 0,028          | 0,0077        |

Tabla 4: propiedades mecánicas

| Nº de muestra | Nivel de C inicial (ppm) | Temp de recocido (°C) | Tiempo de recocido (s) | pH2O/pH2 (-) | Rp0,2 (MPa) | Rm (MPa) | r_m | Grosor (mm) |
|---------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|--------------|-------------|----------|-----|-------------|
| 23            | 490                      | 796                   | 209                    | 0,09         | 189         | 318      | 1,8 | 0,6         |
| 1             | 362                      | 807                   | 126                    | 0,12         | 182         | 318      | 1,9 | 0,6         |
| 5             | 367                      | 782                   | 105                    | 0,16         | 189         | 319      | 1,8 | 0,6         |
| 19            | 391                      | 821                   | 105                    | 0,08         | 185         | 320      | 1,8 | 1           |
| 15            | 375                      | 824                   | 45                     | 0,09         | 187         | 331      | 2,0 | 1           |
| 11            | 316                      | 817                   | 45                     | 0,12         | 188         | 329      | 1,8 | 1           |
| 9             | 386                      | 801                   | 90                     | 0,12         | 183         | 319      | 1,9 | 1           |

10

**REIVINDICACIONES**

1. Una chapa de acero laminada adecuada para esmaltado, teniendo dicha chapa un perfil de carbono, definido por un gradiente del nivel de C desde un nivel  $C_{superficie}$  en al menos una superficie de la chapa, hasta un nivel  $C_{masa}$  en la masa de la chapa, siendo  $C_{masa}$  mayor que  $C_{superficie}$ , y con:
- 5
- $C_{masa}$  mayor que el 0 y menor que o igual al 0,08% en peso,
  - $C_{superficie}$  entre el 0 y el 0,015% en peso,
  - Al entre el 0,012% en peso y el 0,07% en peso,
  - 10 - Mn entre el 0,12% en peso y el 0,45% en peso,
  - O menor que el 0,01% en peso
- y opcionalmente:
- Cu entre el 0,025% en peso y el 0,1% en peso
  - 15 - S entre el 0,008% en peso y el 0,04% en peso,
  - Ca entre el 0,0005% en peso y el 0,005% en peso,
- siendo el resto Fe e impurezas accidentales, en la que dichas impurezas pueden comprender (en % en peso):  
 Si < 0,1, P < 0,03, Ti < 0,01, Cr < 0,2, Ni < 0,2, As < 0,02, Sn < 0,02, Nb < 0,01, V < 0,01, Sb < 0,02, Mo < 0,03, B < 0,0005, N < 0,007,
- 20 y en la que la profundidad a la que el nivel de C alcanza  $(C_{masa}+C_{superficie})/2$ , es mayor que 75  $\mu\text{m}$ .
2. Chapa de acero según la reivindicación 1, que tiene un valor de  $r_m$  entre 1,8 y 2,1.
3. Chapa de acero según la reivindicación 1 ó 2, en la que  $C_{superficie}$  está entre el 0,005% en peso y el  
 25 0,015% en peso.
4. Chapa de acero según la reivindicación 1 ó 2, en la que  $C_{superficie}$  está entre el 0 y el 0,005% en peso.
5. Chapa de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que  $C_{masa}$  está entre el  
 30 0,02% en peso y el 0,08% en peso.
6. Chapa de acero según la reivindicación 5, en la que  $C_{masa}$  está entre el 0,025% en peso y el 0,08% en peso.
- 35 7. Chapa de acero según la reivindicación 5, en la que  $C_{masa}$  está entre el 0,025% en peso y el 0,06% en peso.
8. Chapa de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el nivel de Al está entre el 0,02% en peso y el 0,06% en peso.
- 40 9. Chapa de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que dicha profundidad está entre 130  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ .
10. Chapa de acero esmaltada que consta de una chapa de acero según una cualquiera de las  
 45 reivindicaciones 1 a 9, provista de una capa de esmalte.
11. Un procedimiento para producir una chapa de acero laminada para esmaltado, que comprende las etapas de:
- 50 - someter a un desbaste plano de acero a laminación en caliente seguida por bobinado, y laminación en frío, para obtener una chapa de acero laminada en frío, comprendiendo dicho desbaste plano la siguiente composición inicial:
- C entre el 0,02% en peso y el 0,08% en peso,
  - 55 - Al entre el 0,012% en peso y el 0,07% en peso,
  - Mn entre el 0,12% en peso y el 0,45% en peso,
  - O menor que el 0,01% en peso
- y opcionalmente:
- Cu entre el 0,025% en peso y el 0,1% en peso,
  - 60 - S entre el 0,008% en peso y el 0,04% en peso,

- Ca entre el 0,0005% en peso y el 0,005% en peso,
  - siendo el resto Fe e impurezas accidentales, en el que dichas impurezas pueden comprender (en % en peso):  
Si < 0,1, P < 0,03, Ti < 0,01, Cr < 0,2, Ni < 0,2, As < 0,02, Sn < 0,02, Nb < 0,01, V < 0,01, Sb < 0,02, Mo < 0,03, B < 0,0005, N < 0,007,
- 5 - someter a dicha chapa laminada en frío a una etapa de recocido continuo, en la que dicha chapa es expuesta durante un tiempo de descarburación a una atmósfera de descarburación que comprende vapor de agua e hidrógeno gaseoso, en la que el contenido de H<sub>2</sub> está entre 1% en volumen y el 95% en volumen, el contenido de H<sub>2</sub>O entre el 0,04% en volumen y el 33% en volumen, siendo el resto principalmente nitrógeno gaseoso, estando la proporción pH<sub>2</sub>O/pH<sub>2</sub> entre 0,04 y 0,5.
- 10
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicho recocido continuo tiene lugar a una temperatura de recocido entre 760°C y 850°C, y durante un tiempo de descarburación entre 45 s y 300 s.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la temperatura de recocido está entre 800°C y 15 850°C.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que el nivel de C inicial está entre el 0,025% en peso y el 0,08% en peso.
- 20 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el nivel de C inicial está entre el 0,025% en peso y el 0,06% en peso.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el que el nivel de Al inicial está entre el 0,02% en peso y el 0,06% en peso.
- 25
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en el que la proporción pH<sub>2</sub>O/pH<sub>2</sub> está entre 0,04 y 0,25.
18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, que comprende además una 30 etapa de sobreenviejecimiento a una temperatura entre 350°C y 450°C durante un periodo de tiempo entre 100 s y 500 s.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, que comprende además una etapa de pasada de temperizado con una reducción de entre el 0,3% y el 1,5%.
- 35

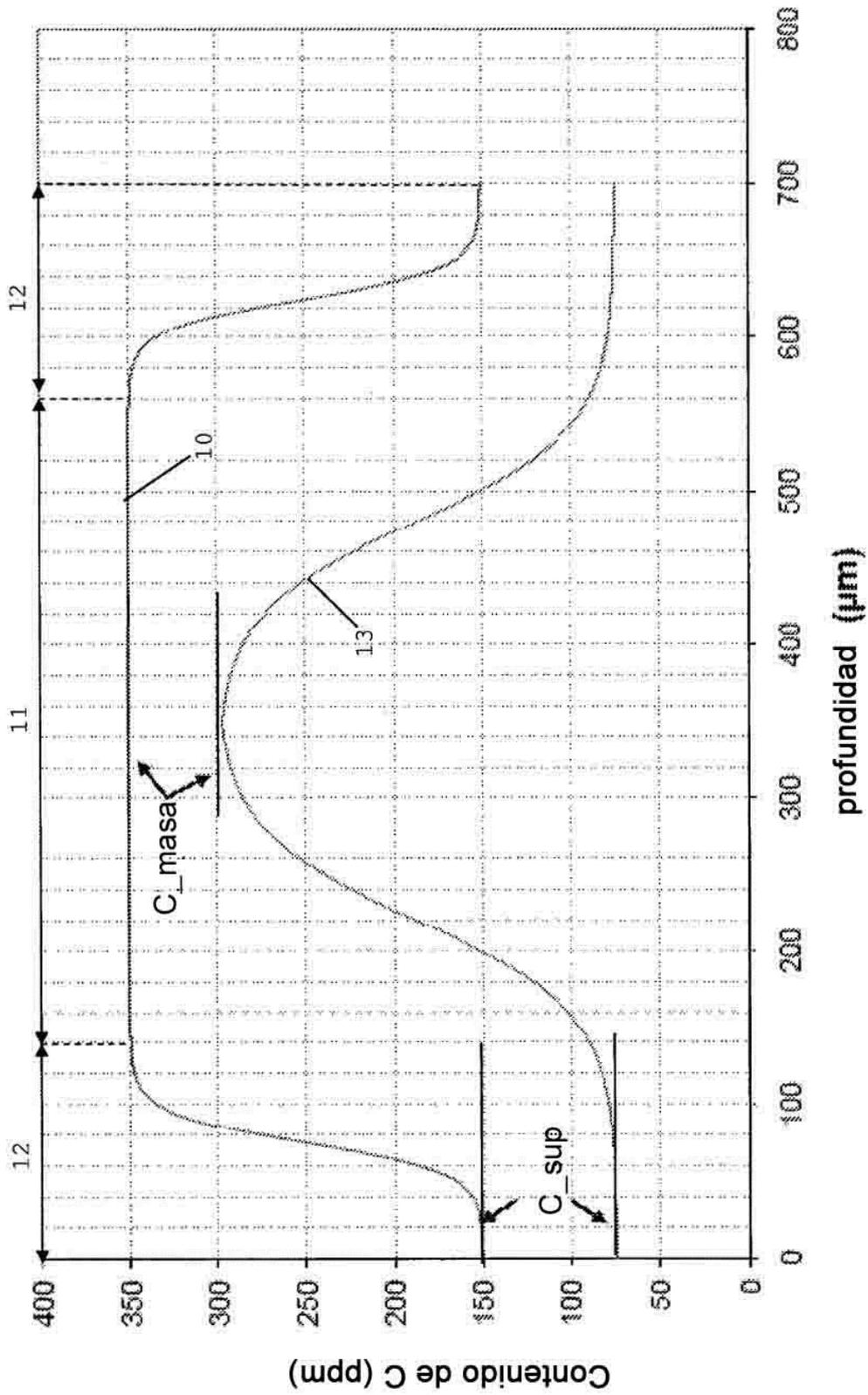


FIG. 1

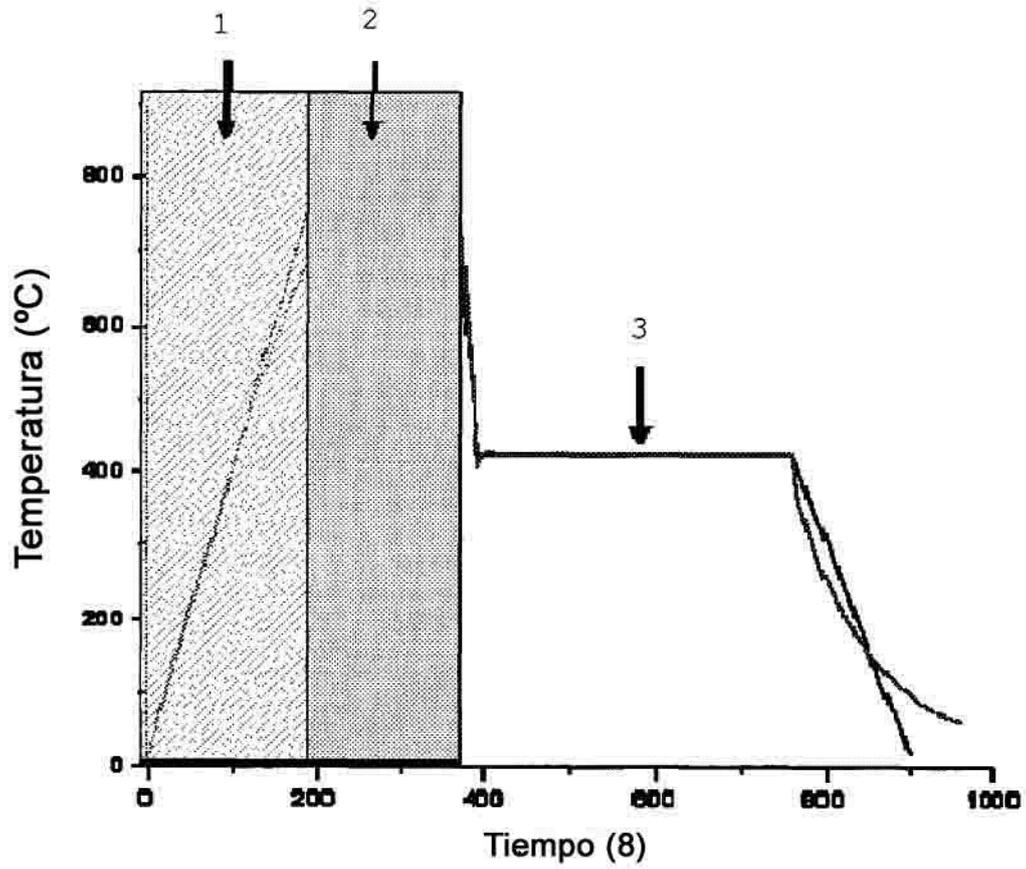


FIG. 2