

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 678**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00 (2006.01)
B22D 11/124 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01)
C22C 38/60 (2006.01)
C23D 5/00 (2006.01)
C21C 7/04 (2006.01)
C21C 7/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2006 E 06823434 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 1950317**

54 Título: **Hoja de acero para esmaltar mediante colada continua con una resistencia a la descamación excelente y método para producirla**

30 Prioridad:

09.11.2005 JP 2005325441

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2016

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL
CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**MURAKAMI, HIDEKUNI y
NISHIMURA, SATOSHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 568 678 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

Hoja de acero para esmaltar mediante colada continua con una resistencia a la descamación excelente y método para producirla

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a hojas de acero esmaltadas con características de esmaltado (resistencia a los defectos de manchas negras y burbujas, adhesión y resistencia a la descamación) y características de maleabilidad excelentes y a un método para producirlas y particularmente se caracteriza porque se obtiene mediante la colada continua.

Antecedentes de la técnica

- 10 Actualmente, las hojas de acero esmaltadas se producen usualmente mediante el método de colada continua para reducir los costos de producción. Además, tanto la maleabilidad como la capacidad de esmaltado se logran preparando los ingredientes, inclusive los variados elementos aditivos. Por ejemplo, el hecho de que, por ejemplo, B (Boro) permite la producción de hojas de acero esmaltadas con una maleabilidad excelente se describe en la patente japonesa n.º 3260446 y en la patente japonesa n.º 3358410. Esta técnica requiere agregar B como un
- 15 elemento capaz de fijar el soluto N en el acero como nitruros y conferir una buena maleabilidad. Además, la patente japonesa n.º 3260446 describe que dado que la capacidad de desoxidación de B es poca, se puede mantener alta la cantidad de oxígeno en el acero. La patente japonesa n.º 3613810 describe que, si bien los detalles no están claros, B es eficaz para prevenir la descamación y las burbujas y que el decapado mediante ácido sulfúrico antes del esmaltado es eficaz para prevenir la corrosión de los bordes del grano en la superficie de la hoja de acero.
- 20 Además, los inventores experimentaron mejoras a una hoja de acero esmaltada que contiene B y una resistencia a la descamación y una capacidad de embutición profunda excelentes y las solicitudes presentadas para esta como se describe en la publicación de patente japonesa (A) n.º 2002-80934 y la publicación de patente japonesa (A) n.º 2004-18860. El punto técnico principal de estas es no solo considerar el elemento B principal que controla el nitrógeno de la hoja de acero esmaltada convencional, sino también las condiciones de Al y de laminación en caliente para
- 25 controlar la forma de los nitruros y desarrollar características - rasgos óptimos que no existían antes. Las hojas de acero que resultan de estas tecnologías no solo presentan una resistencia a la descamación excelente, sino que también usan el elemento B que es relativamente poco costoso y reduce los costos de producción y en particular, presentan una maleabilidad excelente debido a su alto alargamiento, por lo que su uso está en aumento en el mercado de materiales de grado alto. Sin embargo, con la reciente polarización en el uso de hojas de acero, es decir, el mayor uso posible de materiales de bajo costo para los productos de uso general y por otro lado, un nivel de características mayor a las del pasado para productos de grado alto, se le ha exigido a estos productos que ofrezcan mayor maleabilidad y capacidad de esmaltado. En particular, ha estado aumentando la demanda para mejorar más aún la resistencia a la descamación, que puede decirse que es la característica más importante de las hojas de
- 30 acero esmaltadas. Para detener la descamación de las hojas de acero esmaltadas, se conoce que es efectivo formar vacíos en la hoja de acero y retener el hidrógeno que invade la hoja de acero durante la cocción del esmalte, pero solo formar los vacíos no mejora la capacidad de retención del hidrógeno. Por ejemplo, como se muestra en la patente japonesa n.º 3358410 y en la publicación de patente japonesa (A) n.º 2002-80934, también tiene el efecto claro de controlar preferiblemente la forma de los nitruros. Sin embargo, en estos aceros convencionales, no se puede decir que el control óptimo se realizó desde los puntos de vista de la cantidad de los espacios, las formas y las propiedades que incluyen también la forma de los óxidos.
- 40

Se describen aceros similares adecuados para el esmaltado con una resistencia a la descamación mejorada en EP-B1442147 y EP-A 1225241.

Descripción de la invención

- 45 La presente invención tiene el objetivo de avanzar más en la tecnología antes mencionada de hojas de acero esmaltadas y controlar no solamente los nitruros, sino también la forma de los óxidos y brindar de esa manera una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente capaz de mejorar más aún la resistencia a la descamación y permitir el esmaltado mediante un único proceso de recubrimiento con una pequeña característica de envejecimiento y un método para producirlo.
- 50 La presente invención se obtuvo después de varios estudios para optimizar hasta su punto máximo la hoja de acero convencional y el método de producción de las hojas de acero. Los inventores estudiaron las características de esmaltado de las hojas de acero esmaltadas, en particular en las condiciones de producción, especialmente en las condiciones de la fabricación del acero, para el acero que contiene B, y como resultado, descubrieron recientemente los puntos 1) a 5), tal como se describen a continuación.
- 55 Es decir, para la capacidad de esmaltado, utilizaron un recubrimiento en polvo (seco) para recubrir un bajo vidriado y sobrevidriado a espesores de 100 µm para el esmaltado doble e investigaron las imperfecciones de la superficie de tipo resistencia a la descamación, defectos de manchas negras y burbujas, y la adhesión. Como resultado, descubrieron lo siguiente:

1) La resistencia a la descamación tiende a mejorar cuanto mayor sea la segregación de elementos en los óxidos.

2) Incluso si la cantidad de adición de B es igual, cuando la segregación de B en los óxidos es grande, la maleabilidad, en particular el valor r , tiende a mejorar.

5 3) En este momento, el rendimiento de la adición del elemento B, que es un aditivo costoso, también mejora.

4) Para cambiar la concentración de elementos en los óxidos, también se deben considerar los óxidos extendidos, fracturados y separados debido a la laminación.

10 5) La magnitud del cambio de la concentración de elementos en los óxidos se puede controlar mediante la adición de elementos al momento de la fabricación del acero, en particular al momento de la adición de los elementos que forman óxido.

La presente invención se completó basándose en el descubrimiento anterior. La presente invención está caracterizada por que el producto final después de un proceso de laminación en caliente o en frío o ambos tiene óxidos que difieren en composición u óxidos integrales que tienen un cambio grande de composición en su interior y estos están presentes en formas específicas más deseables. Lo esencial de la presente invención según las reivindicaciones en el documento es como sigue:

(1) Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente caracterizada por que comprende, en % en masa,

C: 0,010 % o menos,

Mn: 0,03 a 1,30 %,

20 Si: 0,100 % o menos,

Al: 0,030 % o menos,

N: 0,0055 % o menos,

P: 0,035 % o menos,

S: 0,08 % o menos,

25 O: 0,005 a 0,085 %,

B: 0,0020 a 0,0250 %, y

siendo el resto Fe e impurezas inevitables, y por que tiene, en óxidos complejos con un diámetro de 0,10 μm o más que comprende Fe, Mn, Si, Al, B u otros óxidos combinados juntos en un campo de observación de unidad de 100 μm x 100 μm en el corte transversal de la hoja, dos óxidos complejos cualesquiera con diferentes concentraciones en masa de B y que no están en contacto entre sí y con una relación de una concentración máxima de una concentración en masa de B ($B_{\text{máx}}\%$) y una concentración mínima de una concentración en masa de B ($B_{\text{mín}}\%$) de $B_{\text{máx}}/B_{\text{mín}} \geq 1,2$.

(2) Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en (1), caracterizada por que tiene, en óxidos complejos con un diámetro de 0,10 μm o más que comprende Fe, Mn, Si, Al, B u otros óxidos combinados juntos en un campo de observación de unidad de 100 μm x 100 μm en el corte transversal de la hoja, dos óxidos complejos cualesquiera con diferentes concentraciones en masa de Mn y que no están en contacto entre sí y con una relación de una concentración máxima de una concentración en masa de Mn ($Mn_{\text{máx}}\%$) y una concentración mínima de una concentración en masa de Mn ($Mn_{\text{mín}}\%$) de $Mn_{\text{máx}}/Mn_{\text{mín}} \geq 1,2$.

(3) Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en (1) o (2), caracterizada por que contiene opcionalmente además, de % en masa, uno o ambos de

Nb: menos que 0,004 % (inclusive cero)

V: 0,003 a 0,15 %.

(4) Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en cualquiera de (1) a (3), caracterizada por que contiene opcionalmente además, de % en masa, Cu: 0,01 a 0,500 %.

(5) Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en cualquiera de (1) a (4), caracterizada por que contiene opcionalmente además, de % en masa,

uno o más de Cr, Ni, As, Ti, Se, Ta, W, Mo, Sn, Sb, La, Ce, Ca y Mg en un total de 1,0% o menos.

- 5 (6) Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en cualquiera de (1) a (5), caracterizada por que tiene, en óxidos complejos con un diámetro de 0,10 μm o más que comprende Fe, Mn, Si, Al, B u otros óxidos combinados juntos en la hoja de acero, una distribución de la concentración en masa de B y una relación de la concentración en masa de B de la parte de concentración alta ($B_{\text{máx}}\%$) y la concentración en masa de B de la parte de concentración baja ($B_{\text{mín}}\%$) de $B_{\text{máx}}/B_{\text{mín}} \geq 1,2$.
- 10 (7) Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en cualquiera de (1) a (6), caracterizada por que tiene, en óxidos complejos con un diámetro de 0,10 μm o más que comprende Fe, Mn, Si, Al, B u otros óxidos combinados juntos en la hoja de acero, una distribución de la concentración en masa de Mn y una relación de la concentración en masa de Mn de la parte de concentración alta ($Mn_{\text{máx}}\%$) y la concentración en masa de B de la parte de concentración baja ($Mn_{\text{mín}}\%$) de $Mn_{\text{máx}}/Mn_{\text{mín}} \geq 1,2$.
- 15 (8) Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en cualquiera de (1) a (7), caracterizada porque tiene óxidos complejos separados con una concentración en masa de B 1,2 veces o más o 1/1,2 veces o menos de la concentración en masa de B (%) de los óxidos complejos que comprenden el Fe, Mn, Si, Al, Nb, B, V, Cr, u otros óxidos combinados juntos en la hoja con una distancia de línea recta entre centros de dos óxidos complejos de 0,10 μm a 20 μm y con un ángulo de la línea que conecta los centros de los dos óxidos de dentro de $\pm 10^\circ$ de la dirección de laminación.
- 20 (9) Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en cualquiera de (1) a (8), caracterizada porque tiene óxidos complejos separados con una concentración en masa de Mn 1,2 veces o más o 1/1,2 veces o menos de la concentración en masa de Mn (%) de los óxidos complejos que comprenden el Fe, Mn, Si, Al, Nb, B, V, Cr, u otros óxidos combinados juntos en la hoja con una distancia de línea recta entre centros de dos óxidos complejos de 0,10 μm a 20 μm y con un ángulo de la línea que conecta los centros de los dos óxidos de dentro de $\pm 10^\circ$ de la dirección de laminación.
- 25 (10) Un método de producción de una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente caracterizado por que la fabricación y colada del acero que tiene una composición definida en la reivindicación 1, durante las cuales agregar Mn y B en el acero fundido se realiza en el orden de agregar Mn en una cantidad total de adición de 80 % o más, luego dejando que pase 1 minuto o más, agregar B en una cantidad total de agregado de 80 % o más y colar dentro de los 60 minutos y laminación en caliente y laminación en frío.
- 30 (11) Un método de elaboración de la hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en cualquiera de (10) a (13), caracterizado por una colada a una tasa de enfriamiento al momento de la solidificación de $\leq 10^\circ\text{C/s}$ a 1/4 del espesor de la hoja del bloque.
- 35 (12) Un método de producción de la hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en cualquiera de (10) a (14), caracterizado por laminación en caliente de un bloque con óxidos de un diámetro promedio de 1,0 μm o más y con un espesor de 50 mm o más a 600 $^\circ\text{C}$ o más durante el cual la laminación en condiciones de 1000 $^\circ\text{C}$ o más y una velocidad de deformación de 1/s o más a un total de deformación real de 0,4 o más, luego laminación a condiciones de 1000 $^\circ\text{C}$ o menos y una velocidad de deformación de 10/s o más a un total de deformación real de 0,7 o más.
- 40

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 es una vista que explica el estado de los óxidos cuando se lamina el acero que contiene óxidos complejos en trozos con grandes diferencias en la concentración de B y Mn.

La FIG. 2 es una vista que explica el estado de los óxidos en el acero convencional que contiene óxidos en trozos.

- 45 La FIG. 3 es una vista que explica el estado de los óxidos en el acero laminado que contiene óxidos finos.

La FIG. 4 es una vista que explica que los vacíos alrededor de los óxidos complejos se agrandan en el acero laminado que contiene óxidos complejos en trozos con grandes diferencias en la concentración de B y Mn.

La FIG. 5 es una vista que explica que los vacíos alrededor de los óxidos complejos son pequeños en el acero laminado que contiene óxidos complejos en trozos sin diferencias en la concentración.

- 50 **Mejor forma para poner en práctica la invención**

A continuación, se describirá en detalle la presente invención.

Primero, el diámetro de los óxidos cubiertos por el control en la presente invención se hace de 0,10 μm o más. Con óxidos más pequeños que este intervalo, la resistencia a la descamación es el rasgo más importante en las

características del acero de la presente invención, es decir, el efecto de mejorar la habilidad de inhibir la difusión de hidrógeno, se torna menor, por lo que no hay ninguna necesidad particular de cubrir esto con el control. Preferiblemente, los rasgos de los óxidos explicados a continuación se reconocen incluso si se cubren los óxidos de 0,50 μm o más, más preferiblemente 1,0 μm o más, más preferiblemente 2,0 μm o más. El límite superior del diámetro no tiene que estar limitado particularmente si se considera el efecto de la presente invención. Si bien depende de la cantidad de oxígeno contenido; si la cantidad de óxidos en trozos aumenta, la densidad del número de óxidos disminuye y el efecto de inhibir la difusión de hidrógeno se hace menor. Además, los óxidos en trozos en general, como se sabe, forman los puntos de inicio de las grietas de la hoja de acero al momento de formar productos de hojas y obstruyen la maleabilidad. Considerando estos hechos, el diámetro promedio de los óxidos se mantiene a 16 μm o menos, preferiblemente a 10 μm o menos, más preferiblemente 5 μm o menos.

Uno de los rasgos de los óxidos definidos por la presente invención es la concentración de B de los óxidos. En la presente invención, es necesario especificar unos con alta concentración y unos con baja concentración. En un campo de 100 μm x 100 μm , se miden 100 de un tamaño de 0.1 μm . Es decir, hay óxidos no integrales que difieren en la concentración de B en términos de la concentración medida para óxidos en un campo de observación de 100 μm x 100 μm en el corte transversal de la hoja y la relación de la alta concentración de la concentración de B ($B_{\text{máx}}$) y la baja concentración de la concentración de B ($B_{\text{mín}}$) es $B_{\text{máx}}/B_{\text{mín}} \geq 1,2$. Si la relación de la concentración de B es 1,2 o más, como se explica más adelante, el cambio en la forma de los óxidos durante la laminación y la formación de vacíos que se produce a la vez se realiza de manera eficiente y como resultado la resistencia a la descamación mejora de forma notable. La relación es preferiblemente 1,5 o más, más preferiblemente 2,0 o más, más preferiblemente 4,0 o más, más preferiblemente 6,0 o más.

Además, la hoja se caracteriza por que también hay una diferencia similar en composición para la cantidad de Mn. Es decir, se caracteriza por que la hoja de acero incluye óxidos no integrales que difieren en concentración de Mn en un campo de observación de 100 μm x 100 μm en el corte transversal de la hoja y por que la relación de la alta concentración de la concentración de Mn ($Mn_{\text{máx}}$) y la baja concentración de la concentración de Mn ($Mn_{\text{mín}}$) es $Mn_{\text{máx}}/Mn_{\text{mín}} \geq 1,2$. Si la relación de la concentración de Mn es 1,2 o más, de la misma manera que B, el cambio en la forma de los óxidos durante la laminación y la formación de vacíos que se produce a la vez se realiza de manera más eficiente y como resultado la resistencia a la descamación mejora de forma notable. Preferiblemente, la relación de concentración es 1,5 o más, más preferiblemente 2,0 o más, más preferiblemente 4,0 o más, más preferiblemente 6,0 o más. El método para medir las concentraciones de los elementos en los óxidos para definir la presente invención no está restringido particularmente, pero las concentraciones de los óxidos se deben especificar.

Además, como se explica más adelante, también se debe definir el cambio en la concentración en óxidos únicos, entonces, por ejemplo, es conveniente el uso de un detector de dispersión de energía de rayos X (EDAX). El método de medición puede ser un método normal, pero es necesario determinar una región particularmente fina, por lo que es necesario tener cuidado para hacer que el diámetro del haz de electrones sea lo suficientemente pequeño.

Además, no se tiene que determinar el valor absoluto de la concentración de Nb. Es suficiente conocer el valor relativo. Cuando se usa un EDAX, es suficiente usar la relación de las alturas de los picos detectados. Es necesario tener cuidado porque cuanto más pequeño el tamaño del área de medición, más grande tiende a ser la relación de concentración de la parte de concentración alta y la parte de concentración baja. En casos extremos, si se mide la concentración de una región de un tamaño de átomos individuales, también se puede concebir una situación donde la parte de concentración alta tiene una relación de 100 % y la parte de concentración baja tiene una relación de 0 %. En la presente invención, considerando el área de irradiación del haz de electrones de un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) o microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) general de uso normal, los inventores decidieron usar el valor promedio en la región de 0,01 a 0,1 μm o similar. Hablando de manera precisa, hay una dispersión en el haz de electrones en el objeto irradiado. La información obtenida es, por lo tanto, de una región más amplia que el diámetro fijado del haz de electrones. En la presente invención, también es posible usar un valor capaz de ser fijado a un diámetro de la misma extensión como una región que concibe el diámetro de un haz de electrones y que puede escanear una determinada extensión de regiones finas mediante el haz de electrones y usar el valor promedio.

No está clara la razón por la cual cuando hay una diferencia en la concentración en la composición de los óxidos de esta manera, la resistencia a la descamación, es decir, la capacidad de inhibir la difusión de hidrógeno, mejora, pero se puede considerar lo que sigue a continuación. En el acero de la presente invención, se cree que los óxidos dispersos, como se explicará más adelante, fueron originalmente óxidos integrales. Es decir, cuando se terminaron de ajustar los ingredientes en la colada de los aceros fundidos, estos eran óxidos únicos grandes, pero se extendieron y se fracturaron y se dispersaron de manera fina. Esta extensión y fractura ocurrió principalmente en el proceso de laminación. En particular, en el proceso de laminación en caliente, los óxidos principalmente se extendieron, mientras que en el proceso de laminación en frío, principalmente se fracturaron. En dicho proceso, si hay una diferencia en la composición en los óxidos, la medida de la extensión diferirá dependiendo de la ubicación en los óxidos y por lo tanto, las formas de los óxidos se complicará. Además, se cree que las ubicaciones más finas (más delgadas) se fracturan primero y además, que las ubicaciones con cambios grandes en la forma se fracturan primero debido a la concentración de esfuerzo de deformación. Como resultado, las ubicaciones que difieren en composición se fracturan de manera eficiente y se dispersan. Al momento de esta fractura eficiente, se forman una gran cantidad de vacíos. Estos se convierten en sitios de retención de hidrógeno en el acero y se cree que mejoran

de manera notable la capacidad de inhibir la penetración de hidrógeno, es decir, la resistencia a la descamación, que se considera necesaria para una hoja de acero esmaltada. Lo anterior se explicará en detalle usando las figuras. Si hay una gran diferencia en la concentración de B y Mn en los óxidos, como se muestra en la FIG. 1, los óxidos complejos en trozos 1 se fracturan mediante la laminación en caliente 2, la extensión 3 y la laminación en frío 4, se forman los vacíos 5 de las fracturas de manera eficiente en la hoja de acero y mejora la resistencia a la descamación. En oposición a esto, cuando la hoja de acero solo contiene óxidos complejos simples como en el pasado, como se muestra en la FIG. 2, los óxidos en trozos 6 son duros de extender 3 y se fracturan mediante la laminación en caliente 2 y la laminación en frío 4, entonces incluso si se forman espacios de fracturas 7, los vacíos de las fracturas preferibles no se pueden obtener como en el acero de la presente invención. Tal como se muestra en la FIG. 3, en la etapa de bloque, los óxidos complejos finos 8 no se extienden 9 y no se fracturan tanto mediante la laminación en caliente 2 y la laminación en frío 4, por lo que son difíciles de formar los vacíos 10. Además, las FIG. 1 y 2 muestran el caso donde la distancia entre los óxidos complejos aplastados es relativamente corta y los vacíos se mantienen eficazmente entre los óxidos complejos, pero el efecto de la presente invención se puede obtener de manera suficiente incluso cuando los vacíos entre los óxidos complejos formados por la extensión y la fractura debido a la laminación en caliente y la laminación en frío se aplastan cerca mediante la laminación en el mismo proceso de laminación en caliente y laminación en frío. La situación se muestra de manera esquemática en las FIG. 4 y 5. Incluso si los mismos óxidos complejos son iguales en tamaño y disposición, en el acero de la invención como se muestra en la FIG. 4 donde los óxidos complejos incluyen grandes diferencias en concentración de B y Mn y la capacidad de formar vacíos es grande, los vacíos 11 alrededor de los óxidos complejos son más grandes y la mejora de la resistencia a la descamación es mejor. En los óxidos con la misma concentración que se muestran en la FIG. 5, los vacíos son pequeños. Además, los óxidos complejos con diferentes composiciones tienen relaciones de posición relativas específicas en la hoja de acero. Es decir, los óxidos complejos que presentan una alta concentración de B y óxidos complejos que presentan una baja concentración de B están presentes a una relación de concentración de 1,2 o más con un ángulo de la línea recta que conecta los centros de los óxidos complejos desde la dirección de laminación de dentro de $\pm 10^\circ$ y con una distancia de línea recta entre los centros de los óxidos complejos de 0,10 μm a 20 μm . El ángulo está caracterizado por que tiene preferiblemente un ángulo de $\pm 7^\circ$, más preferiblemente un ángulo de $\pm 5^\circ$, y más preferiblemente un ángulo de $\pm 3^\circ$. Los óxidos se disponen en líneas en la dirección de laminación.

Si bien la razón no es clara, la capacidad de inhibir la difusión de hidrógeno que se considera necesaria para la hoja de acero, es importante que se evite eficazmente la difusión de hidrógeno desde el centro del espesor de la hoja de acero hacia la superficie. Por esta razón, por ejemplo, si los óxidos complejos terminan dispuestos en la dirección del espesor de acero, se forma un flujo de hidrógeno a través de los óxidos complejos en la dirección del espesor de la hoja. Esto no es conveniente para los fines de la presente invención. Por esta razón, se cree que los óxidos complejos que caracterizan la presente invención están dispuestos paralelos a la superficie de la hoja de acero y por lo tanto permiten una mejora adicional de las características. Si está paralelo a la superficie de la hoja de acero, está claro que los óxidos no están limitados a ningún ángulo específico desde la dirección de laminación como se explicó anteriormente, pero en los métodos normales de producción, por ejemplo, es difícil hacer que los óxidos complejos se alinen en la dirección del espesor de la hoja. Se cree que la laminación causa que los óxidos complejos se dispersen. La presente invención define la disposición por el ángulo de la dirección de laminación.

Además, los óxidos complejos están presentes a una distancia entre sí, a una distancia de línea recta, de 0,10 μm a 20 μm . Si está fuera de este intervalo, la resistencia a la descamación se deteriora. La distancia es preferiblemente 0,20 μm o más, más preferiblemente 0,30 μm o más, más preferiblemente 0,40 μm o más, más preferiblemente 0,50 μm o más. La razón por la cual el límite más bajo de la distancia influencia el efecto de la invención no está claro, pero se cree que los óxidos complejos cubiertos pueden tener óxidos complejos finos u óxidos complejos con pequeñas diferencias de concentración presente entre ellos y que estos óxidos complejos afectan la capacidad de inhibir la difusión de hidrógeno. Es decir, cuando los óxidos complejos cubiertos están muy cerca, la longitud total de una columna de óxidos complejos que tiene capacidad de retener el hidrógeno se hace más corta, por lo que se forman una gran cantidad de vacíos que detienen el flujo de hidrógeno hacia la superficie y disminuye la capacidad de inhibir la difusión de hidrógeno. Además, el límite superior es preferiblemente 20 μm o menos, más preferiblemente 10 μm o menos, más preferiblemente 5 μm o menos, más preferiblemente 1 μm o menos. La razón para definir el límite superior es por que cuando los óxidos complejos cubiertos están muy separados, esto es contrario a la idea de la presente invención de extensión y fractura de los óxidos complejos en trozos originalmente integrales. De acuerdo con el método de producción normal, los óxidos se disponen usualmente a 0,5 μm entre sí.

Además, el efecto de la presente invención se presenta incluso sin que los óxidos complejos de composición diferente estén completamente separados. Es decir, es suficiente que un óxido complejo individual presente en una hoja de acero tenga fluctuaciones en la concentración de B y que la relación de la concentración de B de la parte de concentración alta ($B_{\text{máx}}$) y la concentración de B de la parte de concentración baja ($B_{\text{mín}}$) sea $B_{\text{máx}}/B_{\text{mín}} \geq 1,2$. La relación es preferiblemente 1,5 o más, más preferiblemente 2,0 o más, más preferiblemente 2,5 o más, más preferiblemente 3,0 o más. Además, de manera similar, es suficiente que un óxido complejo individual presente en una hoja de acero tenga fluctuaciones en la concentración de Mn y que la relación de la concentración de Mn de la parte de concentración alta ($Mn_{\text{máx}}$) y la concentración de Mn de la parte de concentración baja ($Mn_{\text{mín}}$) sea $Mn_{\text{máx}}/Mn_{\text{mín}} \geq 1,2$. La relación es preferiblemente 1,5 o más, más preferiblemente 2,0 o más, más preferiblemente 4,0 o más, más preferiblemente 6,0 o más.

Se cree que la razón está, como se explica anteriormente, en el proceso de extensión y fractura de los óxidos complejos en trozos integrales, incluso si no están completamente separados, están parcialmente unidos al menos bajo una observación normal. En este caso también, la forma de los óxidos complejos se complica extremadamente y los vacíos se forman eficazmente alrededor de estos y actúan como sitios de retención de hidrógeno. Los defectos formados juntos con los cambios de la capacidad de deformación se deben principalmente a los cambios en la concentración de los óxidos complejos retienen oxígeno y permiten que se detecte el efecto de la presente invención.

En la presente invención, se cree que los óxidos complejos particularmente deseables están presentes como óxidos complejos de B-Mn-Fe. Un control óptimo de la composición y de la forma (disposición) de estos óxidos complejos es la característica de la presente invención. Es decir, una diferencia en la composición de los óxidos complejos significa una diferencia en las características de los óxidos complejos, por ejemplo, la dureza o ductilidad. La forma más deseable se controla por el gran efecto de la laminación en caliente y la laminación en frío en el estado de extensión y fractura de los óxidos complejos.

Cuando las condiciones de producción y composición del acero, en particular las condiciones de fabricación del acero y las condiciones de calentamiento de la laminación en caliente, resultan en que los óxidos complejos que contienen Si, Al, V, Nb y otra cantidad de tipos de elementos, la situación se complejiza. Controlar los contenidos de los diferentes elementos en los óxidos complejos es extremadamente importante para mejorar las características de la hoja de acero. Además, si se aumenta la cantidad de S, MnS se coprecipita en los óxidos complejos. Debido a la gran diferencia en la capacidad de extensión y capacidad de fractura entre los sulfuros y los óxidos, se puede hacer más evidente el efecto de la presente invención. En particular, el efecto interactivo de MnS y de los óxidos en la resistencia a la descamación aparece más en los aceros que contienen B que en los aceros convencionales, por lo que esto se considera un rasgo de MnS, cuya precipitación se promueve usando óxidos complejos de núcleos que contienen Mn y B.

A continuación, se explicará la composición del acero en detalle.

Con C, en el pasado se sabía que cuanto menor el contenido, mejor la maleabilidad. En la presente invención, el contenido se hace de 0,010 % o menos. Para obtener una elongación alta y valor r, se hace preferiblemente de 0,0025 % o menos. El intervalo más deseable es de 0,0015 % o menos. El límite inferior no tiene que estar particularmente limitado, pero si se hace la cantidad de C en el lado inferior, se aumenta el costo de fabricación del acero, por lo que se prefiere que sea 0,0003 % o más.

Se puede incluir una pequeña cantidad de Si para controlar la composición de los óxidos. Para obtener este efecto, el contenido se hace de 0,001 % o más. Por otro lado, un contenido excesivo no solo tiende a inhibir las características de esmaltado, sino que también se forma una gran cantidad de óxidos de Si que tienen poca ductilidad en la laminación en caliente y en algunos casos, se reduce la resistencia a la descamación, por lo que el contenido se hace de 0,100 % o menos. El contenido es preferiblemente 0,030 % o menos, más preferiblemente 0,015 % o menos. Desde el punto de vista de mejorar la resistencia a las burbujas y la resistencia a los defectos de manchas negras, etc., y obtener propiedades de superficie esmaltadas mejores, el intervalo más deseable es de 0,008 % o menos.

Mn es un ingrediente importante que afecta los cambios en la composición de los óxidos en relación con las cantidades de adición de oxígeno y Nb. A la vez, es un elemento que evita la fragilidad en caliente debido al S al momento de la laminación en caliente. En la presente invención, donde se incluye oxígeno, el contenido se hace de 0,03 % o menos. Es deseable que sea de 0,05 % o más. En general, si la cantidad de Mn aumenta, la adhesión del esmalte se hace más pobre y se producen fácilmente burbujas y defectos de manchas negras. En el acero de la presente invención que usa activamente Mn en la medida de lo posible como un óxido, solo hay un poco de deterioro de estas características debido a la adición de Mn. Por supuesto, la adición de Mn facilita el control de las composiciones de los óxidos, por lo que se agrega Mn positivamente. Es decir, el límite superior de la concentración de Mn se especifica como 1,30 %. De manera deseable, el límite superior es 0,80 %, más preferiblemente el límite superior de Mn es de 0,60 %.

O es un elemento que afecta directamente la resistencia a la descamación y la maleabilidad y a la vez, vinculado con las cantidades de Mn y Nb, afecta la resistencia a la descamación, por lo que es un elemento esencial en la presente invención. Para obtener estos efectos, se necesita 0,005 % o más. Preferiblemente, el contenido es 0,010 % o más, más preferiblemente 0,015 % o más, más preferiblemente 0,020 % o más. Por otro lado, si la cantidad de oxígeno aumenta, el alto contenido de oxígeno causa directamente que se deteriore la maleabilidad, la cantidad de adición de Nb requerida para la presente invención también aumenta y aumenta el costo indirecto de la adición, por lo que el límite superior es preferiblemente de 0,085 %. Preferiblemente, el contenido es de 0,065 % o menos, más preferiblemente 0,055 % o menos.

Al es un elemento que forma óxido. Para mejorar la resistencia a la descamación de las características de esmaltado, es preferible incluir una cantidad adecuada del oxígeno en el acero como óxidos en el material de acero. Para obtener este efecto se incluye 0,0002 % o más. Por otro lado, Al es un elemento desoxidante fuerte. Si se agrega en una gran cantidad, se hace difícil mantener la cantidad de oxígeno requerida para la presente invención.

en el acero.

Además, se forma una gran cantidad de óxidos de Al que tienen poca ductilidad en la laminación en caliente y en algunos casos, se reduce la resistencia a la descamación. Por lo tanto, el Al se hace de 0,030 % o menos. El contenido es preferiblemente 0,015 % o menos, más preferiblemente 0,010 % o menos, más preferiblemente 0,005 % o menos.

N, como C, es un elemento de solución sólida de tipo penetración. Si se incluye grandes cantidades, incluso si se agrega Nb, y además V, B u otros elementos que forman nitruros, la maleabilidad tiende a deteriorarse y se dificulta la producción de la hoja de acero que no madura.

Por esta razón, el límite superior de N se hace de 0,0055 %. Preferiblemente, el contenido se hace de 0,0045 % o menos. El límite inferior no tiene que establecerse particularmente, pero en la tecnología de fabricación del acero actual, la producción con menos de 0,0010 % sería costosa, por lo que el contenido se hace de 0,0010 % o más.

Si aumenta el contenido de P, tiene un efecto en la reacción entre el vidrio y el acero al momento de la cocción del esmalte. En particular, el P que se precipita en una concentración alta en los bordes del grano de la hoja de acero causa el deterioro de la apariencia del esmalte debido a las burbujas y al defecto a las manchas negras etc. en algunos casos. En la presente invención, el contenido de P es preferiblemente 0,035 % o más, más preferiblemente 0,025 % o menos, más preferiblemente 0,015 % o menos, más preferiblemente 0,010 % o menos.

S forma sulfuros de Mn. En particular, la coprecipitación de estos sulfuros con óxidos tiene el efecto de formar vacíos al momento de la laminación de manera más eficiente y de mejorar la resistencia a la descamación. Este elemento no tiene por qué estar contenido en absoluto, es decir, 0 % también es posible, pero para obtener el efecto anterior, es necesario 0,002 % o más. El contenido es preferiblemente 0,005% o más, más preferiblemente 0,010 % o más, más preferiblemente 0,015 % o más. Sin embargo, si el contenido es muy alto, el efecto de Mn requerido para el control de la composición de los óxidos importante en la presente invención a veces disminuye, por lo que el límite superior se hace de 0,080 %. El contenido es preferiblemente 0,060% o menos, más preferiblemente 0,040% o menos.

B es un elemento esencial en la presente invención. B es necesario para fijar el soluto N y mejorar la capacidad de embutición profunda, para que no madure y para conferir maleabilidad. Además, también está el efecto de mejorar la adhesión, pero en la presente invención, se incluye para conferir un efecto especial completamente diferente a este. Es decir, el B agregó enlaces con el oxígeno en el acero para formar óxidos y actúa eficazmente para prevenir la descamación. Para obtener este efecto es necesario 0,0020 % o más. Sin embargo, si la cantidad de adición aumenta, al momento de la adición de B, se produce la desoxidación y se hace difícil mantener los óxidos en el acero. Además, se deteriora la resistencia a las burbujas y a los defectos de manchas negras. Por lo tanto, el límite superior se hace de 0,0250 %. El contenido es preferiblemente 0,0150% o menos, más preferiblemente 0,0080% o menos.

Nb y V son elementos que tienen efectos similares a los de B. Nb tiene un efecto notable para mejorar el valor de r cuando se agrega solo, pero el deterioro en la elongación se hace mayor y se obstruye la mejora de la maleabilidad en algunos aspectos. En el acero de la presente invención que contiene B, aumenta la temperatura de recrystalización de manera notable. Para obtener una buena maleabilidad después de la laminación en frío y del recocido, se vuelve necesario el recocido a una temperatura extremadamente alta, para que se reduzca la productividad del recocido. Por esta razón, el contenido se mantiene preferiblemente bajo. No se debe dejar que exceda 0,0040 %. El contenido es más preferiblemente 0,0025 % o menos, más preferiblemente 0,0015 % o menos. Si es 0, no hay necesidad de considerar el efecto perjudicial de Nb. Además, V es similar a Nb en el efecto sobre la maleabilidad, pero debido al equilibrio con la cantidad de oxígeno restante en el acero, el límite superior es mayor. Incluso cuando se agregan conjuntamente al acero que contiene B cubierto por la presente invención, el efecto de aumentar la temperatura de recrystalización es menor que Nb. Además, si se agrega conjuntamente con B para formar óxidos complejos, el efecto que se produce es mejorar de manera notable la resistencia a la descamación. Para obtener el efecto en relación con V, es necesario 0,003 % o más. El contenido es preferiblemente 0,006% o más, más preferiblemente 0,010 % o más, más preferiblemente 0,015 % o más. Desde el punto de vista del costo de la adición y de la resistencia a las burbujas y al defecto de manchas negras, el límite superior se hace de 0,15 %. Cuando la cantidad de B es 0,0015 % o más y B solo es suficiente para obtener el efecto de la invención, es suficiente 0,060 % o menos, además 0,040 % o menos.

Cu se incluye para controlar la reacción del vidrio y del acero cuando se cocina el esmalte. En el esmaltado único, el Cu que se precipita en la superficie al momento del pretratamiento tiene el efecto de promover cambios microscópicos en la reacción y mejorar la adhesión. En el esmaltado doble, tiene poca acción debido a la precipitación de la superficie, pero afecta la reacción microscópica entre el bajovidriado y el acero. Para obtener este efecto, se agrega 0,01 % o más según sea necesario. La adición en exceso no intencional no solo inhibe la reacción entre el vidrio y el acero, sino que también causa que la maleabilidad se deteriore en algunos casos, por lo que para evitar este efecto perjudicial, es preferible hacer el contenido de 0,500 % o menos. El intervalo más deseable es 0,015 a 0,200%.

Otras impurezas inevitables a veces tienen un efecto perjudicial en las características del material y las características de esmaltado, por lo que se mantienen preferiblemente bajas. El contenido de uno o más de Cr, Ni, As, Ti, Se, Ta, W, Mo, Sn, Sb, La, Ce, Ca, y Mg se hace de 1,0% o menos, preferiblemente 0,5% o menos, más preferiblemente 0,1% o menos. Si se incluyen en gran cantidad, la reacción con los elementos que forman óxido no se puede ignorar y los óxidos se vuelven menos deseables en composición y forma. Sin embargo, incluso si se agrega una cantidad mayor, no se pierde el efecto de la presente invención. Se pueden esperar ventajas en la producción o calidad que no son los previstos por la presente invención. También es posible agregar cantidades mayores deliberadamente.

A continuación, se explicará un ejemplo del método de producción de la hoja de acero según la presente solicitud. En la presente invención, se vuelve necesaria la inclusión de B en los óxidos. El punto técnico principal del acero de la presente invención es enlazar B, no N, con O para controlar la forma de los óxidos en el acero, pero hay varios métodos para lograr este control. Por esta razón, la presente solicitud no está limitada al siguiente método de producción.

Para conferir el cambio en la composición de los óxidos complejos que caracterizan la presente invención, en el proceso de fusión y colada del acero en relación con el orden de adición de Mn y B al acero fundido, es beneficioso, en términos de productividad, agregar 80 % o más de la cantidad total de adición de Mn, esperar un minuto o más, agregar 80 % o más de la cantidad total de adición de B, luego colar el acero antes de los 60 minutos. Cuando se agrega V y Nb que tienen efectos similares a B, básicamente, se prefiere agregar los elementos en el orden de la capacidad de desoxidación más débil. Al agregarlos en el orden de Mn, V, Nb y B, el efecto de la presente invención se puede provocar de manera más notable. Aquí, "adición" significa agregar 80 % o más de la cantidad total de adición de un elemento, luego agregar el siguiente elemento. Sin embargo, la cantidad agregada menor a 10 % de la cantidad total de adición para la preparación final de los ingredientes después de agregar cada elemento se excluye de la consideración de esta cantidad de adición. El momento para agregar cada elemento es después de que transcurra 1 minuto o más. El momento es preferible después de que transcurran 2 minutos o más, más preferiblemente 3 minutos o más. Además, después de que se agreguen todos los elementos, el acero se funde antes de los 60 minutos. Preferiblemente, se funde antes de los 40 minutos, más preferiblemente antes de los 20 minutos. Además, en el proceso de colada, el efecto de la invención es más evidente con una velocidad de enfriamiento al momento de la solidificación en la capa de 1/4 de espesor del bloque de ≤ 10 °/s. La velocidad es preferiblemente 5 °C/s o menos, más preferiblemente 2 °C/seg, o menos, más preferiblemente 2 °C/s o menos, más preferiblemente 0,5 °C/s o menos, más preferiblemente 0,1 °C/s o menos.

Se debe tener en cuenta que para formar los óxidos complejos para que el efecto de la presente invención se pueda aprovechar al máximo, es preferible agregar B en el orden de Mn, V, Nb y B como se explicó anteriormente. La presente invención exige intrínsecamente que se formen eficazmente óxidos de B y que se combinen de manera óptima con otros óxidos. Si es posible mantener un buen equilibrio entre la concentración de oxígeno en el acero fundido y la relación de concentración de Mn, V y Nb y B y la temperatura durante el refinamiento, se puede obtener el efecto de la presente invención incluso si se agrega Mn, V, Nb, B a la misma vez en las cantidades totales de adición, agregando dos o más elementos cualesquiera a la vez o si se agregan los elementos de manera separada. Cuando se agrega Mn, V, Nb y B a la misma vez en las cantidades totales de adición, agregar dos o más cualesquiera a la misma vez, o agregarlos de manera separada, es necesario ajustar la concentración de oxígeno en el acero fundido a un intervalo de 0,010 a 0,070 %. A veces el índice de éxito y la eficiencia decaen.

Además, preparar óxidos complejos basados en B que tienen distribuciones de concentración por adelantado y agregarlos al distribuidor de colada o molde rodeado de alambre etc. es un método de producir óxidos complejos basados en B que tienen una distribución característica de concentración de la presente solicitud. El documento de patente antes mencionado no describe el momento de adición de elementos aditivos, las condiciones de solidificación o cualquier otro asunto relacionado con la producción de óxidos complejos con grandes cambios en la composición como se define en la presente solicitud. El solo hecho de agregar B no ofrece los efectos suficientes.

Es decir, en la tecnología de producción de la hoja de acero esmaltada convencional y conocida, solo se agrega B. Además, en la técnica anterior, la formación de nitruros de B es uno de los objetos, entonces el B agregado termina enlazándose con el N que tiene una alta afinidad con el B para formar nitruros de B. No se forman eficazmente óxidos de B suficientes que funcionen como sitios de retención de hidrógeno.

Además, en la tecnología de producción de la hoja de acero esmaltada convencional y conocida, no se sabía que era importante que los óxidos tuvieran una distribución de concentración eficaz, por lo que nunca hubo una técnica que requiriera la preparación y adición de tales óxidos que tienen una distribución de concentración de por sí.

Por esta razón, no fue posible usar la tecnología de producción de la hoja de acero esmaltada convencional y conocida para formar óxidos que contienen B y que tengan grandes cambios en la composición como se define en la presente solicitud. Se debe advertir que los nitruros, en comparación con los óxidos, tienen un efecto menor para mejorar la resistencia a la descamación como se pretende en la presente invención.

Por otro lado, en la presente invención, los óxidos deben contener B. Por lo tanto, en la presente solicitud, por ejemplo, como en el método de producción antes mencionado, primero se agrega Mn para formar óxidos de Mn,

luego se agrega B o se preparan óxidos que tengan una distribución de concentración eficaz por sí mismos, luego se agregan, para formar los óxidos con grandes cambios en composición definidos en la presente invención que tienen B combinado con óxidos de Mn, etc.

Los óxidos complejos óptimos anteriores no se forman solo por el cambio o los ingredientes debido a la adición de elementos o del transcurso del tiempo. La temperatura también es muy importante. En particular, después de que se terminen de agregar los elementos u óxidos, se vuelve importante el control de la reacción de alta temperatura hasta el inicio de la solidificación. En particular, cuando los aceros se transforman de líquido a sólido, la solubilidad de varios tipos de elementos en el acero también sufre grandes cambios. Esto también tiene un efecto en el cambio en la composición.

Por esta razón, la velocidad de enfriamiento al punto de solidificación se vuelve muy importante para obtener el efecto de la invención de manera suficiente. Si es demasiado rápido, los óxidos finos y los precipitados se forman separados de los óxidos complejos en trozos originales y se inhibe el efecto de la invención. Por otro lado, si el enfriamiento es muy despacio, la composición se vuelve uniforme, el efecto de la invención se vuelve menor y disminuye la productividad. En general, la velocidad de enfriamiento de un bloque durante la colada difiere dependiendo de la posición en la dirección del espesor, entonces en la presente invención, esto se define mediante la velocidad de enfriamiento en la capa a 1/4 de espesor como un valor representativo. La velocidad de enfriamiento de la capa de 1/4 generalmente también se reconoce y se conoce mediante cálculos en la transmisión de calor usada en el control de la operación etc.

Cuando los óxidos complejos cubiertos por la presente invención tienen un diámetro promedio de 1,0 μm o más al momento de completada la solidificación del bloque, se puede obtener el efecto de la invención de manera notable. Preferiblemente, el diámetro es de 4,0 μm o más, más preferiblemente de 10 μm o más, más preferiblemente de 15 μm o más, más preferiblemente de 20 μm o más. Los óxidos están preferiblemente en trozos al momento de completada la colada porque si están finos, la capacidad de extensión de los óxidos al momento de formar el bloque se vuelve escasa y también es difícil que se produzca la fractura. Lo que se define aquí es el diámetro promedio. Normalmente, la medida cubre los óxidos complejos de un tamaño que se pueda observar en un microscopio óptico o en un microscopio de electrones de baja energía.

En el proceso de producción de la hoja de acero normal, los óxidos complejos se extienden y fracturan mediante laminación para obtener las características que se buscan y cambiarlos a formas más deseables. Por esta razón, se requiere una determinada cantidad de trabajo. El espesor del bloque después de completar la colada se hace preferiblemente de 50 mm o más. En el proceso de producción, el bloque se somete a laminación en caliente a 1 a 8 mm aproximadamente y después a laminación en frío a 2 a 0,2 mm aproximadamente, por lo tanto, la deformación total se vuelve una deformación logarítmica de 3 a 5 o más. Además, para obtener una mejor resistencia a la descamación, en la laminación en caliente a 600 °C o más es eficaz realizar la laminación en condiciones de 1000 °C o más y a una velocidad de deformación de 1/s o más para un total de deformación real de 0,4 o más, luego laminación en condiciones de 1000 °C o menos y a una velocidad de deformación de 10/s o más para un total de deformación real de 0,7 o más. Se cree que esto se debe a que el proceso de formación de los óxidos complejos con diferentes composiciones presentes en el acero y en los vacíos que tiene, se controla para obtener la forma más deseada y las propiedades de los óxidos complejos y los vacíos. El mecanismo no está claro, pero a continuación se explicará el mecanismo mediante el cual se realiza la presente invención. Los vacíos que funcionan como sitios de retención de hidrógeno se forman en su mayoría mediante la fracturación de los óxidos complejos en el proceso de laminación en frío después de la laminación en caliente, pero es importante controlar la forma de los óxidos complejos en el proceso de laminación en caliente antes de este. Es decir, en el proceso de laminación en caliente, como la temperatura es alta, también se ablandan los óxidos complejos. La diferencia en la dureza de la fase matriz, es decir, el hierro, disminuye.

En el intervalo de temperatura de aproximadamente 1000 °C o más, la laminación hace que casi no se fracturen los óxidos complejos, los óxidos complejos solo se extienden. Además, cuando la temperatura es menor que 1000 °C y se vuelve aproximadamente 900 °C o menos, los óxidos complejos se vuelven difíciles de extender, pero no se produce una fracturación notable como con la laminación en frío. Solo hay un poco de agrietamiento que forma grietas finas. Para extender los óxidos adecuadamente de esta manera y para obtener los óxidos complejos con finas grietas antes de la laminación en frío, se debe controlar la temperatura durante la laminación en caliente y controlar la velocidad de deformación para que se produzca una recuperación notable en el hierro y en los óxidos deformados debido a la cantidad de deformación en el intervalo de temperatura y en el trabajo en caliente.

Si el intervalo de temperatura del trabajo en caliente es demasiado alto, la recuperación es muy rápida y no se puede conferir la deformación suficiente para formar grietas a los óxidos complejos. Además, si es demasiado bajo, la forma de los óxidos complejos no se aplana, sino que quedan esféricos, por lo que se dificultan las grietas. Se requiere una elongación adecuada y un menor espesor para la formación de grietas. Para esto, en la laminación en caliente, es necesario el control para conferir la extensión de los óxidos complejos mediante una deformación adecuada a un intervalo de temperatura mayor y una formación de grietas en el intervalo de temperatura menor. Además, la forma de los óxidos complejos que forman estas grietas, como se explicó anteriormente, se complica y permite la formación de vacíos eficaces comparados de manera eficiente con el caso en el que hay una diferencia en la concentración en los óxidos complejos y una diferencia en la capacidad de deformación.

La temperatura de calentamiento en la laminación en caliente, la temperatura de enrollamiento, etc. se puede fijar como se hace habitualmente en el intervalo de operación habitual. La temperatura de calentamiento en la laminación en caliente puede ser de 1000 °C o menor, pero para obtener el efecto de la extensión de los óxidos complejos mediante la laminación en caliente anterior, debería ser de 1050 a 1300 °C para la laminación a 1000 °C o más. La temperatura de enrollamiento es de 400 a 800 °C.

La laminación en frío se realiza preferiblemente mediante una velocidad de laminación en frío de 60 % o más para una fractura suficiente de los óxidos complejos y para obtener hojas de acero con una buena capacidad de embutición profunda. En particular, cuando sea necesaria una buena capacidad de embutición profunda, es deseable una velocidad de laminación en frío de 75 % o más.

El recocido puede ser recocido en caja o recocido continuo. Las características de la presente invención siguen siendo las mismas. Se presentan las características de la presente invención siempre que la temperatura sea la temperatura de recristalización o mayor. En particular, para producir las características de la presente invención tales como una capacidad de embutición profunda excelente y buenas características de esmaltado, es deseable un recocido continuo. El recocido en caja se puede realizar de 650 a 750 °C, mientras que el recocido continuo se puede realizar de 700 a 890 °C.

Como se explicó anteriormente, a la hoja de acero controlada en el cambio de la composición de los óxidos complejos, como en la presente invención, se le confiere una resistencia a la descamación extremadamente excelente, pero también un esmaltado doble. Además no se producen burbujas, defectos de manchas negras, etc. y se obtiene una hoja de acero esmaltada con una adhesión excelente de esmaltado. El método de aplicación del vidriado incluye esmaltar no solo un vidriado húmedo, sino también un polvo seco sin problemas. Además, las aplicaciones etc. no se limitan de ninguna manera. La invención presenta sus características en bañeras, utensilios para comer, utensilios de cocina, materiales de construcción, paneles de electrodomésticos y otros productos en el campo técnico de la clasificación de las hojas de acero esmaltadas.

Ejemplos

Bloques de colada continua con variadas composiciones químicas se laminaron en caliente, se laminaron en frío y se recocieron en variadas condiciones de producción. A continuación, se templaron por laminación en frío al 1,0 %, después se examinaron para determinar sus características de esmaltado. Los ingredientes se muestran en la Tabla 1, los óxidos agregados en la Tabla 1-2, las condiciones producción en la Tabla 2 y los resultados de la examinación en la Tabla 3. En los ejemplos, los inventores estudiaron los efectos de las condiciones de adición de elementos al momento de la fabricación del acero. Incluso si se busca usar los mismos ingredientes en el acero, se pueden producir pequeñas diferencias en los ingredientes. Por lo tanto, los inventores compararon las características suponiendo que los ingredientes son equivalentes. Los aceros que se determinaron que tenían ingredientes equivalentes fueron asignados la misma letra del abecedario y se les dieron números consecutivos después de las letras en el código de aceros. Los inventores estudiaron los efectos de las condiciones de producción usando estos. Se debe advertir que en la columna "laminación" de la Tabla 2, A indica el total de deformación real que se da a 1000 °C o más y una velocidad de deformación de 1/s o más, mientras que B indica el total de deformación real a 1000 °C o menos y una velocidad de deformación de 10/s o más. Además, en la columna de "distribución de óxidos separados" en la Tabla 3, la posición relativa de los óxidos presenta una relación de concentración alta/concentración baja significa A: un ángulo de $\pm 5^\circ$ y una distancia de 0,5 μm , B: las condiciones de A no están satisfechas, un ángulo de $\pm 10^\circ$, y una distancia de 20 μm , y C: las condiciones de B no están satisfechas. (Aquí, los "óxidos" significan Fe, Si, Mn, Al, Nb, V, B y otros óxidos que se combinan juntos para formar óxidos complejos. "Óxidos separados" significa dos óxidos complejos cualesquiera que no están en contacto entre sí. "Mismo óxido" significa cualquier óxido complejo no separado".)

El esmaltado se realizó usando el método de recubrimiento electrostático con polvo para recubrir en seco un bajo vidriado a 100 μm y un sobre vidriado a 100 μm y un cocinado en una atmósfera con un punto de condensación de 60 °C a 850 °C durante 3 minutos.

Se evaluó la resistencia a la descamación colocando la hoja cocinada en un tanque de temperatura constante de 160 °C durante 10 minutos para hacer una prueba para promover la descamación y para determinar visualmente el estado de formación de la descamación mediante cinco etapas de A a E de A: extremadamente excelente, B: excelente, C: casi excelente, D: normal y E: problemático. La Tabla 3 muestra esto como la resistencia a la descamación.

Las características de la superficie de las burbujas y los defectos de manchas negras se determinaron visualmente en cinco etapas de A a E inclusive A: extremadamente excelente, B: excelente C: casi excelente, D: normal y E: problemático y se muestran en la Tabla 3.

La adhesión al esmalte se evaluó dejando caer una pesa esférica de 2 kg. desde 1 metro de altura, midiendo el estado de descascarado del esmaltado en la parte deformada por 169 sondas de contacto y determinando la relación del área de las partes no descascaradas ya que no hubo diferencia en la adhesión mediante el método de prueba a la adhesión P.E.I normalmente realizada (ASTM C313-59)

Como queda claro a partir de los resultados de la Tabla 3, la hoja de acero de la presente invención es una hoja de acero esmaltada con características de esmaltado extremadamente excelentes, en particular la resistencia a la descamación. En particular, hay un efecto claro de mejora de la resistencia a la descamación mediante el control del método de producción para controlar la diferencia de concentración de los óxidos complejos.

- 5 Es decir, entre las hojas de acero que satisfacen los ingredientes del acero definidos en la presente invención, como se muestra en la Tabla 3, las hojas de acero de los códigos de acero que satisfacen todos los requisitos definidos por la presente invención, es decir la relación de máx/mín de B de los óxidos separados (definidos en la reivindicación 1), la relación de máx/mín de Mn de los óxidos separados (definidos en la reivindicación 2), la distribución de óxidos separados (definida en la reivindicación 8 para B, definida en la reivindicación 9 para Mn) y la
10 relación de máx/min en el mismo óxido (definida en la reivindicación 6 para B, definida en la reivindicación 7 para Mn) tuvieron adhesiones de 80 a 100 % y características de esmaltado de resistencia a las burbujas y al defecto de manchas negras, adhesión y resistencia a la descamación en general más evaluada.

- Además, las hojas de acero de los códigos de acero (a2, a5, c4, d5, e2, h1, k1) que satisfacen el requisito de la relación de máx/mín de B de los óxidos separados (definidos en la reivindicación 1) pero que no satisfacen uno de
15 los otros requisitos anteriores tuvieron adhesiones de 75 a 85 % y tuvieron características de esmaltado de resistencia a las burbujas y al defecto de manchas negras, adhesión, y una resistencia a la descamación evaluada como excelente (B) o casi excelente (C), pero fueron evaluadas como excelentes en general y brindaron los efectos buscados en la presente invención.

- Contrario a esto, los ejemplos comparativos (11 a n2) no satisfacen el requisito de la relación máx/mín de B de los
20 otros óxidos (definidos en la reivindicación 1) e incluso si satisficieran los otros requisitos, son inferiores en características de esmaltado (resistencia a las burbujas y al defecto de manchas negras, adhesión, resistencia a la descamación), por lo que no se pueden obtener los efectos buscados por la presente invención.

- En la columna "laminación", A significa el total de deformación real que se confiere a 1000 °C o más y una velocidad de deformación de 1/s o más, mientras que B significa el total de deformación real conferido a 1000 °C o menos y
25 una velocidad de deformación de 10/s o más.

- En la columna de "distribución de óxidos separados", la posición relativa de los óxidos presenta una relación de concentración alta/concentración baja significa A: un ángulo de $\pm 5^\circ$ y una distancia de 0,5 μm , B: las condiciones de A no están satisfechas, un ángulo de $\pm 10^\circ$, y una distancia de 20 μm , y C: las condiciones de B no están
30 satisfechas. (Aquí, los "óxidos" significan Fe, Si, Mn, Al, Nb, V, B y otros óxidos combinados juntos para formar óxidos complejos. "Óxidos separados" significa dos óxidos compuestos cualesquiera que no están en contacto. "Mismo óxido" significa cualquier óxido complejo único no separado.)

La resistencia a la descamación se determinó en cinco etapas de A a E, que incluyen A: extremadamente excelente, B: excelente C: casi excelente, D: normal y E: problemático.

- Las características de la superficie de las burbujas/los defectos de manchas negras se determinaron visualmente en
35 cinco etapas de A a E inclusive A: extremadamente excelente, B: excelente C: casi excelente, D: normal y E: problemático.

Tabla 1

Código del acero	Ingredientes (% en masa)												
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	B	V	Nb	O	Cu	Otros elementos
a1	0,0015	0,004	0,28	0,005	0,0006	0,0014	0,0025	0,0035	-	-	0,020	0,022	-
a2	0,0015	0,004	0,28	0,005	0,0006	0,0014	0,0025	0,0035	-	-	0,024	0,025	-
a3	0,0015	0,004	0,28	0,005	0,0006	0,0014	0,0025	0,0035	-	-	0,023	0,025	-
a4	0,0013	0,004	0,29	0,005	0,0008	0,0018	0,0025	0,0033	-	-	0,020	0,022	-
a5	0,0015	0,005	0,27	0,006	0,0010	0,0011	0,0025	0,0038	-	-	0,020	0,020	-
b1	0,0006	0,002	0,15	0,003	0,014	0,0024	0,0016	0,0059	-	-	0,031	0,034	-
b2	0,0006	0,002	0,18	0,003	0,019	0,0027	0,0015	0,0065	-	-	0,039	0,035	-
b3	0,0009	0,003	0,20	0,004	0,012	0,0023	0,0022	0,0077	-	-	0,043	0,038	-
b4	0,0006	0,002	0,14	0,003	0,016	0,0032	0,0016	0,0069	-	-	0,033	0,033	-
b5	0,0006	0,005	0,15	0,003	0,014	0,0025	0,0016	0,0073	-	-	0,036	0,030	-
b6	0,0006	0,005	0,14	0,003	0,014	0,0025	0,0016	0,0066	-	-	0,035	0,040	-
c1	0,0011	0,038	0,61	0,007	0,059	0,0035	0,0008	0,0014	0,040	0,0015	0,014	0,010	-
c2	0,0011	0,038	0,61	0,007	0,059	0,0035	0,0008	0,0012	0,037	0,0015	0,017	0,012	-
c3	0,0012	0,034	0,58	0,007	0,057	0,0035	0,0007	0,0012	0,040	0,0015	0,015	0,016	-
c4	0,0010	0,035	0,59	0,005	0,058	0,0048	0,0014	0,0016	0,041	0,0013	0,011	0,015	-
d1	0,0013	0,007	0,03	0,010	0,046	0,0005	0,0041	0,0023	-	-	0,026	-	-
d2	0,0013	0,007	0,03	0,010	0,046	0,0005	0,0041	0,0023	-	-	0,026	-	-
d3	0,0012	0,009	0,05	0,011	0,044	0,0009	0,0031	0,0021	-	-	0,029	-	-
d4	0,0012	0,009	0,05	0,011	0,044	0,0009	0,0031	0,0021	-	-	0,029	-	-
d5	0,0014	0,007	0,04	0,010	0,044	0,0008	0,0033	0,0020	-	-	0,020	-	-

e1	0,0015	0,013	0,30	0,020	0,016	0,0091	0,0044	0,0113	-	-	0,047	-	Mo: 0,021
e2	0,0013	0,013	0,32	0,021	0,014	0,0074	0,0034	0,0114	-	-	0,048	-	Mo: 0,021
f1	0,0015	0,004	0,45	0,011	0,035	0,0019	0,0020	0,0181	0,048	-	0,024	0,133	-
f2	0,0015	0,005	0,47	0,011	0,033	0,0016	0,0022	0,0199	0,038	-	0,025	0,094	-
g1	0,0010	0,005	0,28	0,008	0,033	0,0022	0,0025	0,0059	-	-	0,040	0,024	Cr: 0,33 Mg: 0,004
h1	0,0018	0,024	0,86	0,011	0,015	0,0018	0,0020	0,0020	-	-	0,065	-	Ni: 0,54 Sn: 0,015
i1	0,0025	0,003	0,27	0,026	0,018	0,0110	0,0020	0,0050	-	0,0025	0,008	-	Ca: 0,005
j1	0,0072	0,000	0,18	0,024	0,036	0,0011	0,0020	0,0047	-	-	0,040	0,057	Ce: 0,005
k1	0,0003	0,011	0,13	0,004	0,043	0,0082	0,0015	0,0033	-	-	0,033	-	Ti: 0,021
l1	0,0024	0,004	0,20	0,005	0,024	0,0035	0,0009	-	-	-	0,048	0,024	
l2	0,0024	0,004	0,20	0,005	0,024	0,0035	0,0009	-	-	-	0,048	0,024	
m1	0,0012	0,014	0,35	0,008	0,041	0,0460	0,0024	-	-	-	0,008	0,031	Ti: 0,058
m2	0,0012	0,014	0,35	0,008	0,041	0,0460	0,0024	-	-	-	0,008	0,031	Ti: 0,058
n1	0,0015	0,007	0,21	0,006	0,007	0,0022	0,0022	0,0002	-	0,0450	0,035	-	
n2	0,0015	0,007	0,21	0,006	0,007	0,0022	0,0022	0,0002	-	0,0450	0,035	-	
o1	0,0011	0,036	0,6	0,007	0,059	0,0033	0,0008	0,0008	0,035	-	0,004	0,01	-
*Códigos de acero C1, C2, C3, C4 y fuera de los intervalos reivindicados													

Tabla 1-2

	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
% de contenido	14,79	44,55	1,30	6,59	25,37	7,40
Relación de concentración (concentración máxima/concentración mínima en óxidos complejos)	1,3	1,4	1,1	1,5	1,2	1,3

Nota: Los óxidos anteriores se agregan solo al código de acero o1 mediante alambre en un molde de colada continua.

5 Tamaño de partícula promedio: 21 µm

* Los códigos de acero c1, c2, c3, c4 están fuera de los intervalos reivindicados.

Tabla 2

	Fabricación del acero (fundición)							Bloque		Laminación en caliente				Lam. en frío	Recocido		
	Orden de adición de Mn, B	Cantidad inicial de adición		Int. de ad. (min)	Tiempo después de la ad. (min)	Enfriam. en solid. (°C/seg)	Espesor mm	Diám. del óxido (µm)	Calent. del bloque (°C)	Laminación		Temp. final (°C)	Temp. del enroll. (°C)		Tasa de red. (%)	Temp. (°C)	Tiempo (min)
		Mn	B							A	B						
a1	Mn>B	100	100	10	5	1,0	250	110	1250	1,7	1,6	860	660	73	890	1	
a2	Mn>B	100	100	10	10	0,5	250	50	1250	1,7	1,6	860	660	73	890	1	
a3	Mn>B	100	100	10	10	1,0	250	50	1250	1,7	1,6	860	660	73,	890	1	
a4	Mn>B	100	100	1	10	1,0	250	10	1250	1,7	1,6	860	660	73	890	1	
a5	Sim.	100	100	-	10	1,0	250	5	1250	1,7	1,6	860	660	73	890	1	
b1	Mn>B	90	90	60	5	2,0	200	180	1050	0,9	2,3	900	700	80	830	3	
b2	Mn>B	90	90	30	5	2,0	200	100	1050	0,9	2,3	900	700	80	830	3	
b3	Mn>B	90	90	15	5	2,0	200	40	1050	0,9	2,3	900	700	80	830	3	
b4	Mn>B	90	90	5	5	2,0	200	10	1050	0,9	2,3	900	700	80	830	3	
b5	Mn>B	90	90	3	5	2,0	200	5	1050	0,9	2,3	900	700	80	830	3	
b6	Mn>B	90	90	3	5	0,2	200	2	1050	0,9	2,3	900	700	80	830	3	
c1	Mn>B	70	100	30	20	5,0	100	60	1150	0,6	1,9	850	750	88	720	0,5	
c2	Mn>B	70	100	30	50	5,0	100	20	1150	0,6	1,9	850	750	88	720	0,5	
c3	Mn>B	70	100	30	120	5,0	100	50	1150	0,6	1,9	850	750	88	720	0,5	
c4	Sim.	70	100	-	20	5,0	100	5	1150	0,6	1,9	850	750	88	720	0,5	
d1	Mn>B	100	90	10	5	1,0	200	120	1200	1,3	2,8	930	720	80	750	1	
d2	MH>B	100	90	10	20	1,0	200	60	1200	1,3	2,8	930	720	80	750	1	
d3	Mn>B	100	90	3	5	1,0	200	30	1200	1,3	2,8	930	720	80	750	1	
d4	Mn>B	100	90	3	20	1,0	200	50	1200	1,3	2,8	930	720	80	750	1	

d5	Sim.	100	90	-	60	1,0	200	5	1200	1,3	2,8	930	720	80	750	1
e1	Mn->B	80	80	5	5	0,3	250	30	1100	1,8	1,0	960	780	93	800	1
e2	B->Mn	80	80	5	5	0,3	250	1	1100	1,8	1,0	960	780	93	800	1
f1	Mn->B	100	100	20	30	15	50	20	1150	0,3	1,8	900	670	75	860	1
f2	B->Mn	100	100	20	30	15	50	5	1150	0,3	1,8	900	670	75	860	1
g1	Mn->B	100	100	1	20	0,1	300	30	1100	2,4	1,6	880	710	80	830	1
h1	Mn->B	50	90	1	40	0,5	250	20	1100	1,0	3,2	800	590	77	900	1
i1	Mn->B	100	100	60	40	2,0	250	20	1000	-	1,3	900	740	80	780	1
j1	Mn->B	80	80	10	30	0,5	200	10	1100	1,2	0,5	810	600	87	830	2
k1	Mn->B	100	100	10	30	1,0	200	40	1050	0,4	1,4	840	730	85	770	2
l1	-	80	-	-	20	1,0	200	70	1150	1,6	2,3	890	700	80	830	1
l2	-	80	-	-	60	1,0	200	20	1150	1,6	2,3	890	700	80	830	1
m1	-	100	-	-	10	0,5	250	10	1150	1,0	1,6	920	730	87	850	1
m2	-	100	-	-	30	0,5	250	10	1150	1,0	1,6	920	730	87	650	1
n1	Sim,	100	100	-	40	1,0	250	30	1150	1,5	1,2	890	690	80	820	1
n2	Sim.	100	100	-	40	10	100	2	1150	0,7	1,2	690	690	80	820	1
o1	adición de molde de óxido	70	100	30	20	5,0	100	60	1150	0,6	1,9	850	750	88	720	0,5

Tabla 3

Cód. del acero	Relación máx/mín (óxidos separados)		Distribución de los óx. separados		Relación máx/mín (en el mismo óxido)		Características de esmaltado			Coment.
	B	Mn	B	Mn	B	Mn	Resistencia a las burbujas/defecto de manchas negras	Adhesión %	Resistencia a la descamación	
a1	4,5	2,7	A	A	3,3	2,2	A	100	A	Inv. ex.
a2	1,5	1,9	B	A	1,1	1,7	A	85	B	Inv. ex.
a3	2,4	2,4	A	A	3,4	2,2	A	95	A	Inv. ex.
a4	1,8	2,3	A	A	2,0	1,4	A	85	B	Inv. ex.
a5	1,3	1,4	C	B	1,1	1,5	A	85	C	-
b1	1,5	1,9	C	B	1,2	1,7	A	80	B	Inv. ex.
b2	1,9	1,4	B	B	1,5	1,3	A	90	A	Inv. ex.
b3	4,1	3,6	A	A	2,1	1,5	A	95	A	Inv. ex.
b4	9,5	5,9	A	A	4,1	2,3	A	100	A	Inv. ex.
b5	3,1	4,0	B	A	2,5	1,2	B	90	B	Inv. ex.
b6	1,5	1,8	A	B	2,0	1,3	B	80	B	Inv. ex.
c1	>10	4,4	A	A	7,7	3,8	B	80	A	-
c2	7,1	7,4	A	A	3,9	5,5	A	80	A	-
c3	2,2	3,1	B	A	2,2	1,9	A	85	B	-
c4	1,5	1,3	C	C	1,4	1,3	B	75	C	-
d1	3,0	4,3	A	B	2,1	1,7	C	95	B	Inv. ex.
d2	2,5	2,1	B	A	1,4	2,0	C	90	C	Inv. ex.
d3	1,8	1,5	A	A	1,4	1,4	B	80	B	Inv. ex.
d4	1,4	1,6	A	A	1,6	1,4	C	80	C	Inv. ex.

d5	1,3	1,1	B	C	1,2	1,1	C	80	c	-
e1	2,5	1,8	B	A	2,2	2,5	A	100	A	Inv. ex.
e2	1,2	1,3	C	B	1,1	1,2	B	80	C	-
f1	3,5	4,1	A	A	1,5	3,1	C	100	A	Inv. ex.
f2	1,3	1,3	B	B	1,3	1,4	C	90	B	-
g1	>10	2,5	A	B	3,7	2,6	A	85	B	Inv. ex.
h1	3,2	1,5	A	C	2,2	2,0	B	75	A	Inv. ex.
i1	>10	2,2	B	A	3,0	1,5	C	85	A	Inv. ex.
j1	>10	3,0	A	B	7,2	4,0	A	90	A	Inv. ex.
k1	5,1	1,8	B	A	1,1	1,7	B	80	C	Inv. ex.
l1	-	1,4	-	C	-	1,4	C	70	D	Comp. ex.
l2	-	1,1	-	C	-	1,1	D	75	D	Comp. ex.
m1	-	2,0	-	B	-	2,0	E	65	E	Comp. ex.
m2	-	2,6	-	B	-	1,9	G	70	E	Comp. ex.
n1	1,0	1,4	C	C	-	1,3	C	80	D	Comp. ex.
n2	1,0	1,2	C	C	-	1,1	C	75	D	Comp. ex.
o1	>10	4,4	A	A	7,7	3,8	B	80	A	Inv. ex.

Aplicabilidad industrial

- 5 La hoja de acero esmaltada de la presente invención satisface la resistencia a la descamación, resistencia a las burbujas y defecto de manchas negras, adhesión del esmaltado y las características de la superficie requeridas para una hoja de acero esmaltada. En particular, se mejora de manera notable la resistencia a la descamación, cae considerablemente la tasa de defectos en el proceso de producción de un producto esmaltado y por lo tanto su importancia industrial es muy grande.

REIVINDICACIONES

1. Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente caracterizada por que comprende, de % en masa,
C: 0,010 % o menos,
5 Mn: 0,03 a 1,30 %,
Si: 0,100 % o menos,
Al: 0,030 % o menos,
N: 0,0055 % o menos,
P: 0,035 % o menos,
10 S: 0,08 % o menos,
O 0,005 a 0,085 %,
B: 0,0020 a 0,0250 %, opcionalmente uno o más seleccionado de
Nb: menos que 0,004 % (inclusive cero),
V: 0,003 a 0,15 %, y
15 Cu: 0,01 a 0,500 %, opcionalmente además uno o más Cr, Ni, As, Ti, Se, Ta, W, Mo, Sn, Sb, La, Ce, Ca, y Mg en un total de 1,0 % o menos y
siendo el resto Fe e impurezas inevitables y que tiene, en óxidos complejos con un diámetro de 0,10 μm o más que comprende óxidos de Fe, Mn, Si, Al, B u otros elementos, los óxidos que están combinados juntos en un campo de observación de unidad de 100 μm x 100 μm en el corte transversal de la hoja, dos óxidos complejos cualesquiera con diferentes concentraciones en masa de B y que no están en contacto entre sí y con una relación de una concentración máxima de una concentración en masa de B ($B_{\text{máx}}\%$) y una concentración mínima de una concentración en masa de B ($B_{\text{mín}}\%$) de $B_{\text{máx}}/B_{\text{mín}} \geq 1,2$.
20
2. Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como se establece en la reivindicación 1, caracterizada por que tiene, en óxidos complejos con un diámetro de 0,10 μm o más
25 que comprende óxidos de Fe, Mn, Si, Al, B u otros elementos, los óxidos que están combinados juntos en un campo de observación de unidad de 100 μm x 100 μm en el corte transversal de la hoja, dos óxidos complejos cualesquiera con diferentes concentraciones en masa de Mn y que no están en contacto entre sí y con una relación de una concentración máxima de una concentración en masa de Mn ($Mn_{\text{máx}}\%$) y una concentración mínima de una concentración en masa de Mn ($Mn_{\text{mín}}\%$) de $Mn_{\text{máx}}/Mn_{\text{mín}} \geq 1,2$.
30
3. Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que en los óxidos complejos que comprenden óxidos de Fe, Mn, Si, Al, B u otros elementos, los óxidos combinados juntos en la hoja de acero, la concentración en masa de B fluctúa y una relación de la concentración en masa de B de la parte de concentración alta ($B_{\text{máx}}\%$) y la concentración en masa de B de la parte de concentración baja ($B_{\text{mín}}\%$) de $B_{\text{máx}}/B_{\text{mín}} \geq 1,2$.
35
4. Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que en los óxidos complejos que comprenden óxidos de Fe, Mn, Si, Al, Nb, B, V, Cr y otros elementos, los óxidos combinados en la hoja de acero, la concentración en masa de Mn fluctúa y una relación de la concentración en masa de Mn de la parte de concentración alta ($Mn_{\text{máx}}\%$) y la concentración en masa de Mn de la parte de concentración baja ($Mn_{\text{mín}}\%$) de $Mn_{\text{máx}}/Mn_{\text{mín}} \geq 1,2$.
40
5. Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque tiene óxidos complejos separados con una concentración en masa de B 1,2 veces o más o 1/1,2 veces o menos de la concentración en masa de B (%) de los óxidos complejos que comprenden los óxidos de Fe, Mn, Si, Al, Nb, B, V, Cr, u otros elementos, los óxidos están
45 combinados juntos en la hoja con una distancia de línea recta entre centros de dos óxidos complejos de 0,10 μm a 20 μm y con un ángulo de la línea que conecta los centros de los dos óxidos de dentro de $\pm 10^\circ$ de la dirección de laminación.
6. Una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que tiene óxidos complejos separados en
50 una concentración en masa 1,2 veces o más o 1/1,2 veces o menos de la concentración en masa de Mn (%) de los

óxidos complejos que comprenden los óxidos de Fe, Mn, Si, Al, Nb, B, V, Cr, u otros elementos, los óxidos están combinados juntos en la hoja con una distancia de línea recta entre centros de dos óxidos complejos de 0,10 µm a 20 µm y con un ángulo de la línea que conecta los centros de los dos óxidos de dentro de $\pm 10^\circ$ de la dirección de laminación.

- 5 7. Un método de producción de una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente según la reivindicación 1, caracterizada por que la fabricación y la colada de acero que comprende de % en masa
- C: 0,010 % o menos, Mn: 0,03 a 1,3 %, Si: 0,100 % o menos, Al: 0,030 % o menos, N: 0,0055 % o menos, P: 0,035 % o menos, S: 0,08 % o menos,
- 10 O: 0,005 a 0,085 %,
- B: 0,0020 a 0,0250 %, opcionalmente uno o más seleccionado de
- Nb: menos que 0,004 % (inclusive cero),
- V: 0,003 a 0,15 %, y
- 15 Cu: 0,01 a 0,500 %, opcionalmente además uno o más Cr, Ni, As, Ti, Se, Ta, W, Mo, Sn, Sb, La, Ce, Ca, y Mg en un total de 1,0 % o menos y
- siendo el resto Fe y de impurezas inevitables, durante las cuales agregar Mn y B en el acero fundido en el orden de agregar Mn en una cantidad total de agregado de 80 % o más, luego dejando que pase 1 minuto o más, agregar B en una cantidad total de adición de 80 % o más y colar dentro de los 60 minutos y laminación en caliente y laminación en frío del acero de colada.
- 20 8. Un método de producción de una hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como se establece en la reivindicación 7, caracterizada por colada a la velocidad de enfriamiento al momento de solidificación de $\leq 10^\circ\text{C/s}$ en 1/4 del espesor de la hoja del bloque.
9. Un método de producción de la hoja de acero esmaltada por colada continua con una resistencia a la descamación excelente como está establecido en la reivindicación 7 u 8, caracterizado por laminación en caliente de
- 25 un bloque con óxidos de un diámetro promedio de 1,0 µm o más y con un espesor de 50 mm o más a 600 °C o más durante el cual la laminación en condiciones de 1000 °C o más, una velocidad de deformación de 1/s o más y un total de deformación real de 0,4 o más, luego laminación a condiciones de 1000 °C o menos y una velocidad de deformación de 10/s o más y un total de deformación real de 0,7 o más.

Fig.1

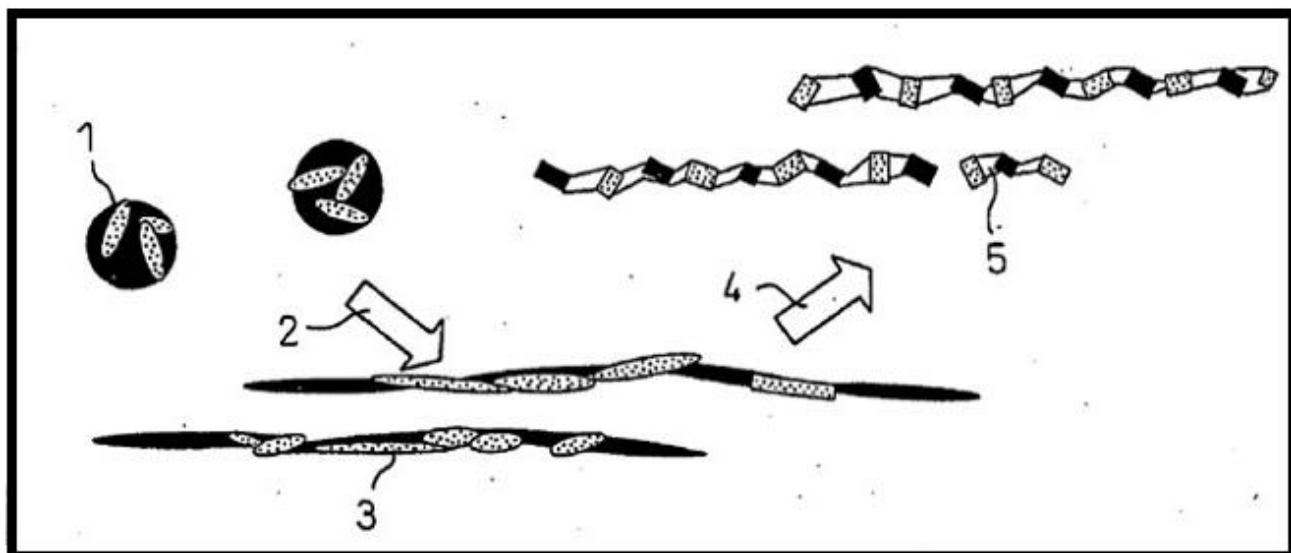


Fig.2

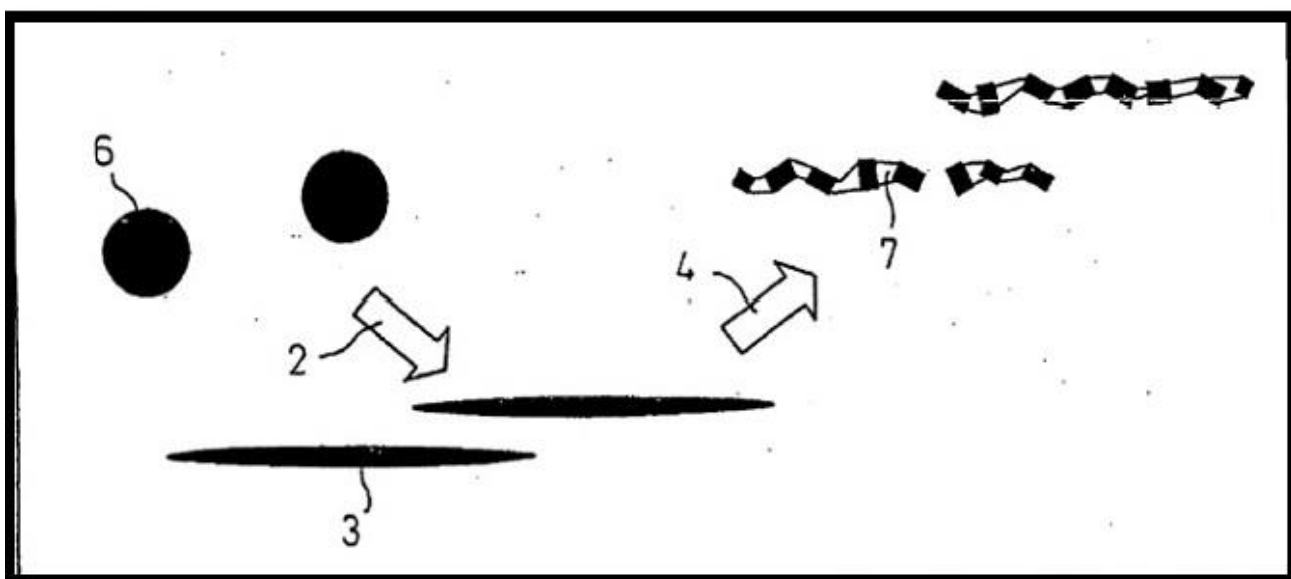


Fig.3

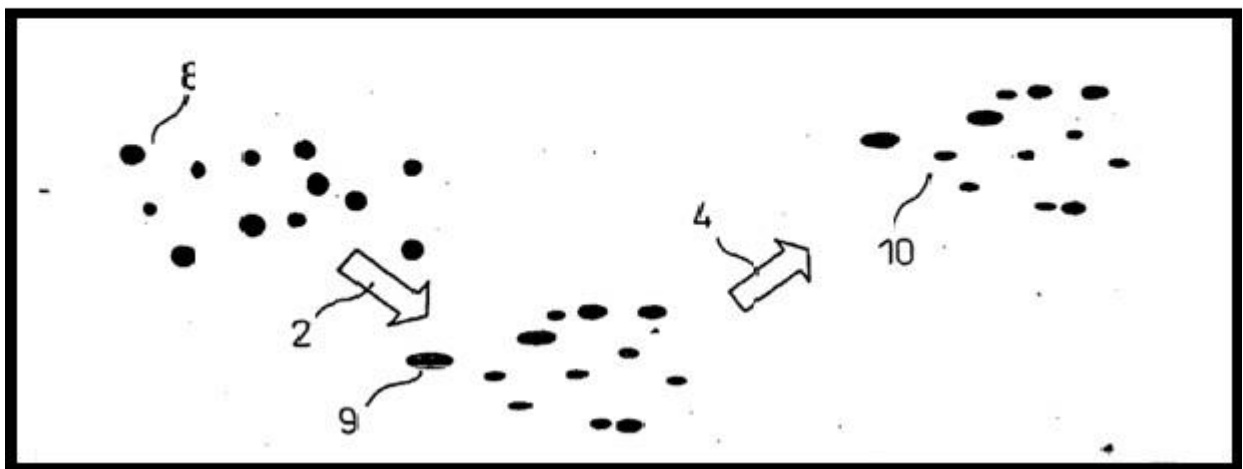


Fig.4

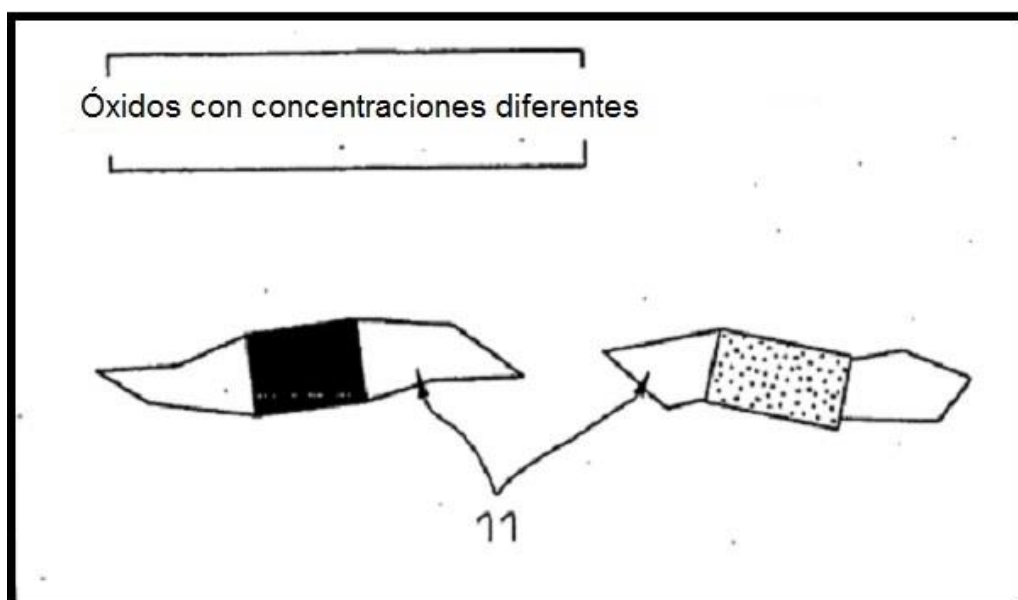


Fig.5

