

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 957**

51 Int. Cl.:

C21D 8/02 (2006.01)
C22C 38/32 (2006.01)
C23C 2/28 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01)
C23C 2/06 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
B21B 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2005 E 05793808 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 1932932**

54 Título: **Chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de curado del recubrimiento en cocimiento en horno y propiedad de envejecimiento lento en frío y proceso para producirlo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.09.2016

73 Titular/es:

NIPPON STEEL CORPORATION (50.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8071, JP y
ARCELORMITTAL (50.0%)

72 Inventor/es:

YOSHINAGA, NAOKI;
MARUYAMA, NAOKI;
TAKAHASHI, MANABU y
SUGIURA, NATSUKO

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 581 957 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

Chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de curado del recubrimiento en cocimiento en horno y propiedad de envejecimiento lento en frío y proceso para producirlo

5

CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a una chapa delgada de acero laminada en frío que muestra una combinación de capacidad de endurecimiento en horno de la pintura (BH), propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal y conformabilidad, y a un procedimiento de producción de la chapa delgada de acero laminada en frío.

[0002] La chapa delgada de acero laminada en frío según la presente invención es utilizable en vehículos, electrodomésticos, edificios y similares. Incluye una chapa delgada de acero definida estrechamente sin ningún tratamiento superficial y chapa delgada de acero definida ampliamente sometida a un tratamiento superficial para prevención de la corrosión tal como recubrimiento con Zn por inmersión en caliente, recubrimiento con zinc por inmersión en caliente en aleación, y electrogalvanizado.

[0003] La chapa delgada de acero según la presente invención muestra capacidad de endurecimiento en horno de la pintura. Esto permite el uso de una chapa delgada de acero más fina que hasta el momento, es decir, hace posible una reducción del peso. La chapa delgada de acero puede contribuir, por lo tanto, a la conservación del medio ambiente.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

25

[0004] Gracias a los recientes avances en desgasificación por vacío de acero fundido, acero ultra bajo en carbono puede producirse ahora fácilmente mediante el procedimiento de fusión. Como resultado, la chapa delgada de acero ultra bajo en carbono con buena trabajabilidad ha llegado a ser muy demandada. Entre dichas chapas delgadas de acero, chapas delgadas de acero ultra bajo en carbono que contienen Ti y Nb añadidos en combinación tal como es enseñado por, por ejemplo, la publicación de patente japonesa (A) No. 59-31827 están asumiendo de forma constante una posición de importancia debido a su buena trabajabilidad, junto con capacidad de endurecimiento en horno de la pintura (BH) y excelente propiedad de galvanizado por inmersión en caliente.

[0005] Sin embargo, presentan desventajas ya que su valor de BH no supera el de la chapa delgada de acero de BH ordinario y que cuando se realiza un intento de otorgar valor de BH adicional, ya no puede conseguirse la propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal.

[0006] La publicación de patente japonesa (B) No. 3-2224, por ejemplo, enseña una chapa delgada de acero que muestra elevada propiedad de BH y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal. Específicamente, enseña que una chapa delgada de acero laminada en frío que muestra una combinación de valor r elevada, BH elevada, ductilidad elevada y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal puede obtenerse añadiendo una gran cantidad de Nb y B a acero ultra bajo en carbono, añadiendo además Ti, y haciendo que la estructura post-recocido asuma una estructura compleja que comprende una fase de ferrita y una fase de transformación a baja temperatura.

45

[0007] Sin embargo, se descubrió que la técnica experimenta los siguientes problemas en aplicación industrial real:

1) En un acero de una composición que incluye dicha gran cantidad de Nb y B, junto con Ti, el punto de transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ no disminuye, de modo que se requiere recocido a temperatura muy elevada para obtener la estructura compleja. La fractura de la chapa delgada y otros problemas se producen, por lo tanto, durante el recocido continuo.

2) Dado que la zona de temperatura de $\alpha + \gamma$ es muy estrecha, la estructura varía en la dirección de anchura de la chapa delgada. Como resultado, se produce una gran variación de propiedad del material; que la estructura compleja se establezca o no, llega a depender de un cambio de la temperatura de recocido de unos pocos grados Celsius; y la producción es muy inestable.

[0008] La publicación de patente japonesa (A) No. 7-300623 enseña que, controlando la velocidad de enfriamiento post-recocido de una chapa delgada de acero ultra bajo en carbono laminada en frío añadida con Nb,

es posible incrementar la concentración de carbono en los límites del grano y, de este modo, conseguir simultáneamente elevada BH y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal. Sin embargo, el equilibrio resultante entre la BH elevada y la propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal deja mucho que desear.

5

[0009] Además, la chapa delgada de acero de BH convencional presenta un problema ya que, aunque un valor de BH deseado puede obtenerse definiendo las condiciones de tratamiento térmico de BH como 170°C y 20 min, la BH disminuye en condiciones de 160°C y 10 min o 150°C y 10 min.

10 **[0010]** El documento JP2002069533 desvela una chapa delgada de acero galvanizada para paneles de la carrocería de vehículos a motor que tienen una composición que contiene, en masa, del 0,0015 al 0,012% de C, ≤0,5% de Si, ≤0,05% de P, ≤0,01% de S, del 0,01 al 0,1% de Al disuel., ≤0,01% de N y del 1,5 al 3% de Mn, si se requiere, que contiene B, Ti y Nb y que contiene además cualquiera o ambos del 0,01 al 0,5% de Cr y del 0,01 al 0,5% de Mo, el resto Fe, que es recocida, sometida a tratamiento pre-oxidación a 500-7500°C, y recocida por
15 recristalización a 820-9000°C durante 5 segundos o más. La plancha de acero se enfría a 420-600°C a una velocidad de 3°C/segundo, y se metalizó en un baño de galvanizado por inmersión en caliente para formar una chapa delgada de acero galvanizada. Después de ser recocida, la plancha de acero se mantiene durante 20 s en un intervalo de temperatura de 420-600°C.

20 RESUMEN DE LA INVENCION

[0011] Tal como se ha señalado en lo anterior, la chapa delgada de acero de BH convencional es desventajosa ya que es difícil de producir de forma estable y pierde su propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal en el momento en que el valor de BH se incrementa. También presenta un problema, ya que no
25 puede obtenerse un valor de BH adecuado cuando el endurecimiento en horno de la pintura se lleva a cabo no a la temperatura de 170°C actualmente en uso general sino a una temperatura en el intervalo de, por ejemplo, 160°C a 150°C.

[0012] Los inventores desarrollaron anteriormente una tecnología para superar estos problemas y
30 presentaron una patente para ella en la solicitud japonesa No. 2002-251536. Ahora han descubierto recientemente que es posible mejorar el equilibrio entre capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal.

[0013] El objetivo de la presente invención es proporcionar una chapa delgada de acero laminada en frío que
35 muestra una combinación de elevada propiedad de BH y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal y que tiene un valor de BH adecuado incluso cuando la temperatura de BH se vuelve baja, y un procedimiento de producción de la chapa delgada de acero laminada en frío.

[0014] Los inventores llevaron a cabo un estudio exhaustivo para alcanzar el objetivo anterior. Como
40 resultado, adquirieron el nuevo conocimiento que se expone en lo sucesivo.

[0015] Específicamente, descubrieron que añadiendo Cr y O (oxígeno) a un acero en el que queda N disuelto, añadiendo además P y B, y llevando a cabo un tratamiento térmico predeterminado después de la laminación en frío, es posible obtener una chapa delgada de acero laminada en frío que tiene mejores BH y
45 propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal que hasta el momento y también muestra elevada propiedad de BH incluso en el caso de baja temperatura, condiciones de endurecimiento en horno de la pintura en un periodo corto.

[0016] La presente invención, que se constituye basándose en este concepto y un nuevo conocimiento,
50 ofrece una chapa delgada de acero totalmente nueva desconocida para la técnica anterior. Lo esencial de la misma es lo siguiente:

1) Una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal que comprende, en % en masa,

55

C: 0,0005 - 0,0040%,
Si: 0,8% o menos,
Mn: 2,2% o menos,
S: 0,0005 - 0,009%,

Cr: 0,4 - 1,3%,
 O: 0,003 - 0,020%,
 P: 0,045 - 0,12%,
 B: 0,0002 - 0,0010%,
 Al: 0,008% o menos,
 N: 0,001 - 0,007%, y
 el resto Fe e impurezas inevitables,

5
 10 cuya BH170 evaluada aplicando tratamiento térmico durante 20 min a 170°C después de una deformación por tracción al 2% es de 50 MPa o mayor y cuya BH160 evaluada aplicando tratamiento térmico durante 10 min a 160°C después de deformación por tracción al 2% y BH150 evaluada aplicando tratamiento térmico durante 10 min a 150°C después de deformación por tracción al 2% son ambas de 45 MPa o mayor.

15 2) Una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal según 1), que comprende además, en % en masa, Mo: 0,001 - 1,0%.

3) Una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal según 1) o 2), que comprende, en % en masa, uno o más de V, Zr, Ce, Ti, Nb y Mg en un total del 0,001 - 0,02%.

20 4) Una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal según cualquiera de 1) a 3), que comprende además, en % en masa, C disuelto: 0,0020% o menos y N disuelto: 0,0005 - 0,004%.

5) Una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal según cualquiera de 1) a 4), que comprende además, en % en masa, Ca: 0,0005 - 0,01%.

25 6) Una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal según cualquiera de 1) a 5), que comprende además, en % en masa, uno o más de Sn, Cu, Ni, Co, Zn y W en un total del 0,001 - 1,0%.

30 7) Un procedimiento de producción de una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal que comprende:

laminar en caliente un desbaste plano que tiene la composición química expuesta en cualquiera de 1) a 6) a una temperatura de (punto A_{r3} - 100)°C o mayor;

35 laminar el frío el desbaste plano laminado en caliente a un grado de reducción del 90% o menos;

recocer el producto laminado en frío hasta alcanzar una temperatura máxima de 750 - 920°C; y

mantener el producto recocado durante 15 segundos o más a una temperatura en el intervalo de 550 - 750°C.

40 8) Un procedimiento de producción de una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal que comprende:

laminar en caliente un desbaste plano que tiene la composición química expuesta en cualquiera de 1) a 6) a una temperatura de (punto A_{r3} - 100)°C o mayor;

45 laminar el frío el desbaste plano laminado en caliente a un grado de reducción del 90% o menos;

recocer el producto laminado en frío hasta alcanzar una temperatura máxima de 750 - 920°C;

mantener el producto recocado durante 15 segundos o más a una temperatura en el intervalo de 550 - 750°C;

y

tratar térmicamente el resultado durante 120 segundos o más a una temperatura de 150 - 450°C.

50 9) Un procedimiento de producción de una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal que comprende:

laminar en caliente un desbaste plano que tiene la composición química expuesta en cualquiera de 1) a 6) a una temperatura de (punto A_{r3} - 100)°C o mayor;

55 laminar el frío el desbaste plano laminado en caliente a un grado de reducción del 90% o menos;

recocer el producto laminado en frío en una cadena de galvanizado por inmersión en caliente continua hasta alcanzar una temperatura máxima de 750 - 920°C;

mantener el producto recocado durante 15 segundos o más a una temperatura en el intervalo de 550 - 750°C;

y
sumergir el producto en un baño de galvanizado.

5 10) Un procedimiento de producción de una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal según 9), que comprende además:

tratar térmicamente el producto durante 1 segundo o más a una temperatura de 460 - 550°C después de sumergirlo en el baño de galvanizado.

10 [0017] La presente invención hace posible obtener una chapa delgada de acero que tiene un buen equilibrio entre elevada propiedad de BH y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

15 [0018] Las razones para limitar la composición de acero y las condiciones de producción en la presente invención tal como se ha expuesto en lo anterior se explicarán a continuación con más detalle. A menos que se indique lo contrario, % indica % en masa.

20 [0019] El C mejora de forma beneficiosa la propiedad de BH. Sin embargo, con tecnologías de fabricación de acero disponibles actualmente, es difícil y costoso alcanzar un contenido de C de menos del 0,0005%, así que este valor se establece como el límite inferior. Por otro lado, un contenido de C que supere el 0,0040% no solamente degrada la conformabilidad sino que también hace difícil conseguir tanto elevada propiedad de BH como propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal, que son importantes atributos de la chapa delgada de acero de la presente invención, así que este valor se define como el límite superior. El intervalo de contenido de C aún más preferible es del 0,0007% a menos del 0,025%.

30 [0020] El Si funciona como un elemento de endurecimiento en solución sólida que es barato y capaz de incrementar la resistencia sin degradar excesivamente la conformabilidad. Aunque la cantidad añadida varía según el nivel de resistencia objetivo, el límite superior de adición se define como el 0,8% dado que contenidos mayores que éste causan problemas de propiedad superficial. Cuando se aplica galvanizado por inmersión en caliente o recubrimiento con zinc por inmersión en caliente en aleación, el contenido de Si se hace preferentemente del 0,6% o menos para evitar problemas tales como degradación de la adherencia del recubrimiento y disminución de la productividad debido a una reacción de aleación retardada. El límite superior se establece preferentemente al 0,05% para aplicaciones como los paneles externos de puertas y capós de coche donde la calidad superficial es particularmente importante.

40 [0021] Al contenido de Si no se le ha asignado ningún límite inferior particular, pero reducir el contenido al 0,001% o menos hace el coste de producción elevado, así que este valor es el límite inferior en términos prácticos. Cuando la desoxidación del Al es difícil de llevar a cabo debido a consideraciones de control del contenido de Al, la desoxidación de Si es posible. En tal caso, el contenido de Si se lleva al 0,04% o mayor.

45 [0022] El Mn es útil como un elemento de endurecimiento en solución sólida. Además, formando MnS éste funciona para inhibir el agrietamiento en los bordes. Dado que el Mn también muestra un efecto de inhibir el envejecimiento a temperatura normal causado por N disuelto, éste se incorpora preferentemente al 0,3% o más. Sin embargo, cuando se requiere capacidad de embutición profunda, el contenido de Mn es preferentemente del 0,15% o menos, más preferentemente menos del 0,10%. Un contenido superior al 2,2% incrementa la resistencia demasiado, rebajando de este modo la ductilidad, y también altera la adherencia del recubrimiento de zinc. El límite superior del contenido de Mn se define, por lo tanto, como el 2,2%.

50 [0023] Al contenido de S se le asigna un límite superior del 0,009% porque por encima de este nivel, S causa agrietamiento en caliente y degrada la trabajabilidad. Por otro lado, alcanzar un contenido de S de menos del 0,0005% es difícil con las tecnologías de fabricación de acero disponibles actualmente, así que este valor se define como el límite inferior.

55 [0024] El Cr es un elemento importante en la presente invención. La adición de Cr hasta un contenido del 0,4% o más permite la consecución simultánea de elevada propiedad de BH y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal. Es conocido que la propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal es difícil de conseguir, dado que el N tiene una velocidad de dispersión más rápida que el C. La chapa

delgada de acero con BH que utiliza N no se usa, por lo tanto, para paneles externos de coche y otros componentes cuyo aspecto es un asunto fundamental.

5 **[0025]** Sin embargo, se descubrió que la adición positiva de Cr hace posible obtener la propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal sin alterar la propiedad de BH. El mecanismo mediante el cual estos elementos mejoran la propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal no está totalmente claro, pero se supone que es de la siguiente manera.

10 **[0026]** A una temperatura cercana a la ordinaria, estos elementos y N forman pares o agrupamientos que limitan la dispersión de N y de este modo establecen una propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal. En contraste, cuando el endurecimiento en horno de la pintura se lleva a cabo a una temperatura de 150 - 170°C, el N se escapa de los pares y agrupamientos para inmovilizar dislocaciones, con lo que se manifiesta una elevada propiedad de BH.

15 **[0027]** Cuando Cr está presente en exceso, precipitan nitruros de Cr, causando posiblemente pérdida de propiedad de BH. La adición excesiva de Cr también es indeseable desde el punto de vista de la trabajabilidad, la adherencia del recubrimiento y el coste. El límite superior del contenido de Cr se define, por lo tanto, como el 1,3%. El intervalo de contenido es más preferentemente del 0,5 - 0,8%.

20 **[0028]** El O (oxígeno) es también un elemento especialmente importante en la presente invención. Se descubrió que controlar el O a un contenido predefinido amplifica la contribución mencionada anteriormente de Cr a la BH y la propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal. La razón no está totalmente clara pero se supone que es porque el Cr y N preferentemente se segregan alrededor de óxidos, aumentando de este modo el efecto de supresión de la dispersión de N mencionado anteriormente de Cr a temperatura normal.

25 **[0029]** Este efecto se vuelve prominente a un contenido de O del 0,003% o más, así que este valor se define como el límite inferior del contenido de O. Cuando el contenido de O supera el 0,020%, el efecto tiende a saturarse y, además, el valor r, la ductilidad y otras propiedades de trabajabilidad se deterioran. El límite superior del contenido de O se establece, por lo tanto, al 0,020%. El intervalo más preferible de contenido de O es del 0,005 - 0,015%. El O
30 está presente de forma ordinaria en forma de óxidos de Fe, pero puede estar presente en su lugar en forma de óxidos u óxidos complejos de Al, Ce, Zr, Mg, Si y similares. Pero los óxidos basados en Al deben minimizarse lo máximo posible debido a que contribuyen poco a la consecución simultánea de BH y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal elevadas y degradan las propiedades superficiales.

35 **[0030]** La forma, tamaño y distribución de los óxidos no están particularmente limitados, pero son deseables óxidos esféricos desde el punto de vista de maximizar el área superficial. Los óxidos esféricos preferentemente tienen un diámetro promedio de 1,0 µm o menos, y la relación de los mismos presentes en los límites del grano de la chapa delgada de producto es preferentemente el 20% o menos en volumen. La deseabilidad de cumplir estas condiciones se basa en el beneficio obtenible incrementando los sitios eficaces para la segregación de Cr y N al
40 máximo posible. De igual manera, es eficaz dispersar finamente no solamente óxidos sino también MnS, CaS, CuS y similares.

[0031] El P es un importante elemento en la presente invención. Esto es porque se descubrió recientemente que la adición de P funciona para mejorar adicionalmente el equilibrio entre la capacidad de endurecimiento en
45 horno de la pintura mencionada anteriormente y la propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal que resulta de la adición de Cr y O. Este efecto del P se manifiesta solamente en el momento de la adición en combinación con B, tal como se explica a continuación.

[0032] No está claro por qué P muestra este efecto, pero se supone que la segregación de P en los límites
50 del grano impide que el N, que es eficaz para alterar la propiedad de BH, se segregue en los límites del grano, aumentando de este modo la acción mencionada anteriormente de Cr y O con respecto a N.

[0033] Este efecto de P se manifiesta a un contenido de P del 0,045% o más. Pero a una cantidad de adición que supera el 0,12%, no solamente se satura el efecto sino que la resistencia a la fatiga después de soldadura por
55 puntos se deteriora, mientras que el límite elástico se incrementa excesivamente para dar origen a una forma superficial de calidad inferior durante el prensado. Además, la reacción de aleación durante galvanizado por inmersión en caliente continuo se vuelve extremadamente lenta, causando un descenso de la productividad. La trabajabilidad secundaria también se deteriora. El límite superior de adición de P se define por lo tanto como el 0,12%. El intervalo preferible es del 0,05 - 0,085%.

- [0034]** El B también es importante. El B también funciona para mejorar el equilibrio entre capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal. Se cree que el mecanismo de mejora es el mismo que aquel mediante P explicado anteriormente. B debe añadirse simultáneamente con P. Para que este efecto de B se manifieste, es necesario añadir el elemento a un contenido del 0,0002% o más. Cuando se añade B por encima del 0,0010%, el efecto se satura y la propiedad de BH se deteriora debido a la formación de nitruros de B. El límite superior del contenido de B se define, por lo tanto, como el 0,0010%. El intervalo de contenido preferible es del 0,0004 - 0,0008%.
- 10 **[0035]** El Al puede usarse como regulador de desoxidación. Sin embargo, la adición de Al rebaja la propiedad de BH dado que el Al se combina con N para formar AlN. La cantidad añadida debe mantenerse al mínimo requerido, dentro del intervalo que no interfiere en la producción desde el aspecto de tecnología. Desde este punto de vista, el límite superior se define como el 0,008% o menos en el caso de una chapa delgada de acero laminada en frío. A un contenido de Al que supera el 0,008%, la cantidad total de N añadido debe ser mayor para obtener N disuelto, lo que es desventajoso desde los puntos de coste de producción y conformabilidad. El contenido de Al es más preferentemente menor del 0,005% y aún más preferentemente menor del 0,003%.
- 15 **[0036]** El N es un elemento importante en la presente invención. Concretamente, la presente invención consigue elevada propiedad de BH principalmente utilizando N. El N debe añadirse, por lo tanto, hasta un contenido del 0,001% o más. Pero cuando el contenido de N es excesivo, una cantidad excesiva de Cr debe añadirse para obtener propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal, mientras que la trabajabilidad se degrada. El límite superior de adición de N se establece, por lo tanto, al 0,007%. El intervalo preferible es del 0,0015 - 0,0035%.
- 20 **[0037]** El N se combina fácilmente con Al para formar AlN. Es deseable, por lo tanto, garantizar la presencia de N para contribuir a BH cumpliendo la relación $N - 0,52 Al > 0\%$ y preferentemente cumpliendo la relación $N - 0,52 Al > 0,0005\%$. Estas expresiones se determinaron a la luz de que sea una condición que, estequiométricamente, se requiere que la cantidad de N sea mayor que la cantidad de Al.
- 25 **[0038]** El Mo puede incorporarse a un contenido del 0,001% o más para servir principalmente como un elemento de endurecimiento en solución sólida. Aunque puede esperarse que la adición de una gran cantidad de Mo ofrezca endurecimiento mediante formación de nitruro de carbono, la adición copiosa degrada marcadamente la ductilidad. El límite superior del contenido de Mo se define, por lo tanto, como el 1,0%.
- 30 **[0039]** El V es eficaz para establecer la propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal cuando se añade en presencia de Cr. Éste se añade preferentemente, por lo tanto, a un contenido del 0,001% o más. Por otro lado, la formación de nitruros se promueve cuando se añade V junto con uno o más de Zr, Ce, Ti, Nb y Mg descritos a continuación en una cantidad tal que el contenido total de los elementos se vuelva mayor del 0,02%. El límite superior de la adición de V se define, por lo tanto, como el 0,02%.
- 35 **[0040]** Zr, Ce, Ti, Nb y Mg son elementos de desoxidación eficaces. Además, no flotan fácilmente en el acero fundido y, por lo tanto, tienden a permanecer en el acero como óxidos que sirven como sitios de segregación de Cr y N. Además, Nb y Ti son bien conocidos por su capacidad para mejorar la trabajabilidad. Cuando se añaden de forma independiente, cada uno se añade a un contenido del 0,001% o más y preferentemente a un contenido del 0,003% o más. Sin embargo, la adición excesiva causa formación de nitruro que disminuye la cantidad de N disuelto disponible. Por lo tanto, cuando se añade uno o más de estos elementos, la cantidad total de adición más la cantidad de V añadido se hace similarmente del 0,02% o menos.
- 40 **[0041]** El contenido de C disuelto es preferentemente del 0,0020% o menos. La presente invención utiliza principalmente N para establecer elevada propiedad de BH y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal. La propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal es, por lo tanto, difícil de conseguir cuando el contenido de C disuelto es demasiado elevado. El contenido de C disuelto es preferentemente menor del 0,0015% y de la forma preferente el 0%. La regulación del contenido de C disuelto puede llevarse a cabo manteniendo el contenido de C total en o por debajo del límite superior mencionado anteriormente o reduciendo el contenido de C disuelto a un nivel predeterminado controlando la temperatura de bobinado y/o promediando las condiciones.
- 45 **[0042]** El contenido de N disuelto se lleva preferentemente al 0,0005 - 0,004% en total. Se define que este N disuelto incluye no solamente N presente de forma independiente en el Fe, sino también N que forma pares y

- agrupamientos con elementos en solución sólida sustitutivos tales como Cr, Mo, V, Mn, Si y P. El contenido de N disuelto puede calcularse a partir del valor obtenido sustrayendo del contenido N total el N presente en compuestos tales como AlN, NbN, VN, TiN, BN y ZrN (determinado a partir de resultados de análisis químicos del residuo de extracción). También puede determinarse mediante el procedimiento de fricción interna o mediante microscopia de campo iónico (FIM). Cuando la cantidad de N disuelto está por debajo del 0,0005%, no puede obtenerse suficiente BH. Cuando ésta supera el 0,004%, la BH mejora pero la propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal es difícil de conseguir. Un intervalo más preferible de contenido de N disuelto es del 0,0008 - 0,0022%. Preferentemente, el 50% o más del N disuelto debe formar pares con Cr o segregarse alrededor de óxidos o precipita. La ubicación de dicho N puede determinarse mediante FIM.
- 5 [0043] El Ca es eficaz para desoxidar y también para controlar la forma de sulfuros. Puede añadirse, por lo tanto, a un contenido en el intervalo del 0,0005 - 0,01%. A un contenido por debajo del 0,0005%, no se obtiene efecto suficiente, mientras que la adición por encima del 0,01% degrada la trabajabilidad. El intervalo de la adición de Ca se define, por lo tanto, como del 0,0005 - 0,01%.
- 10 [0044] Un total del 0,001 al 1% de uno o más de Sn, Cu, Ni, Co, Zn y W puede añadirse a un acero que contiene los elementos anteriores como componentes principales con el fin de incrementar la resistencia mecánica y/o mejorar las propiedades de fatiga. Además, REM diferentes de Ce pueden incorporarse a un contenido total del 0,1% o menos
- 15 [0045] A continuación, se explicarán las razones para limitar las condiciones de producción.
- 20 [0046] El desbaste plano que se lamiará en caliente no está particularmente restringido. Específicamente, puede ser un desbaste plano colado de forma continua o un desbaste plano producido usando una máquina de colar desbastes planos finos o similar. Un desbaste plano producido mediante un proceso, tal como el proceso de colada continua-laminación directa (CC-DR) en el que el desbaste plano se lamina en caliente inmediatamente después de la colada es también adecuado para la presente invención.
- 25 [0047] La temperatura de acabado de laminado en caliente es (punto Ar₃ - 100)°C o mayor. Si la temperatura de acabado está por debajo de (punto Ar₃ - 100)°C, es difícil conseguir buena trabajabilidad o precisión del grosor de la chapa delgada. Una temperatura en un intervalo por encima del punto Ar₃ es más preferible. Los efectos de la presente invención pueden constatarse sin establecer ningún límite superior particular para la temperatura de acabado de laminado en caliente, pero es deseable que la temperatura sea de 1000°C o menos para conseguir un valor r deseable.
- 30 [0048] La temperatura de calentamiento del laminado en caliente no está específicamente restringida. Sin embargo, cuando es necesaria la fusión para obtener una cantidad suficiente de N disuelto, es deseable calentar el desbaste plano a 1150°C o más.
- 35 [0049] La temperatura de bobinado post-laminado en caliente es preferentemente 750°C o menos. Aunque no hay definido ningún límite inferior particular, una temperatura de 200°C o mayor es preferible para conseguir buena trabajabilidad.
- 40 [0050] El grado de reducción de laminado en frío es del 90% o menos. El uso de un grado de reducción que supere el 90% coloca un pesado lastre sobre el equipo de producción y también da como resultado un producto con gran anisotropía en propiedades mecánicas. El grado de reducción es preferentemente del 86% o menos. Aunque un límite inferior no está particularmente definido para el grado de reducción, un grado de reducción del 30% o más es preferible para conseguir una buena trabajabilidad.
- 45 [0051] La temperatura máxima alcanzada en el recocido está en el intervalo de 750 - 920°C. Cuando la temperatura de recocido está por debajo de 750°C, la recristalización es incompleta y la trabajabilidad se deteriora. Cuando la temperatura de recocido supera los 920°C, la estructura se vuelve basta y la trabajabilidad se degrada. Un intervalo más preferible de la temperatura de recocido es de 770 - 870°C.
- 50 [0052] El enfriamiento post-recocido es importante en la presente invención. Específicamente, se requiere el mantenimiento post-recocido durante 15 segundos o más en el intervalo de temperatura de 550 - 750°C. No es necesario que el mantenimiento sea a una temperatura constante. Basta con que el tiempo pasado en el intervalo de temperatura de 550 - 750°C sea de 15 segundos o más y aparte de este requisito, los antecedentes térmicos no tienen importancia. Este tratamiento térmico permite la producción de una chapa delgada de acero que muestra
- 55

elevada propiedad de BH y es excelente en propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal. El tratamiento térmico se lleva a cabo más preferentemente en el intervalo de temperatura de 600 - 700°C durante 20 segundos o más.

5 **[0053]** El tratamiento de sobre-envejecimiento la cabo después del tratamiento térmico es eficaz para mejorar adicionalmente la capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y la propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal. Una temperatura de sobre-envejecimiento de 150 - 450°C basta y la duración del tratamiento debe ser de 120 segundos o más. Aunque no se ha definido particularmente ningún límite superior para la duración del tratamiento de sobre-envejecimiento, el tratamiento se lleva a cabo preferentemente durante no
10 más de 1000 segundos, dado que un tratamiento prolongado rebaja la productividad.

[0054] Cuando se va a aplicar un galvanizado por inmersión en caliente, el recocido se lleva a cabo hasta alcanzar una temperatura máxima en el intervalo de 750 - 920°C, seguida por mantenimiento durante 15 segundos o más en el intervalo de temperatura de 550 - 750°C. No es necesario que el mantenimiento sea a una temperatura
15 constante. Basta con que el tiempo pasado en el intervalo de temperatura de 550 - 750°C sea de 15 segundos o mayor y aparte de este requisito, los antecedentes térmicos carecen de importancia. Este tratamiento térmico permite la producción de una chapa delgada de acero que muestra elevada propiedad de BH y es excelente en propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal. El tratamiento térmico se lleva a cabo, más preferentemente, en el intervalo de temperatura de 600 - 700°C durante 20 segundos o más.

20 **[0055]** La chapa delgada de acero se sumerge a continuación en un baño de galvanizado. La temperatura del baño de galvanizado es de 420 - 500°C. Cuando el zinc sobre la superficie y el hierro de la chapa delgada de acero se van a alear, la inmersión en el baño de galvanizado viene seguida por tratamiento térmico a una temperatura de 460 - 550°C durante 1 segundo o más y preferentemente 5 segundos o más. No se ha establecido particularmente
25 ningún límite superior para la duración del tratamiento térmico de aleación, pero es preferible desde el punto de vista de la productividad limitar el tiempo a 40 segundos o menos.

[0056] Aunque no está completamente claro por qué las condiciones anteriores son óptimas para mejorar la propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal, se cree que la razón es que las condiciones
30 facilitan la segregación de P y B en los límites del grano y promueven la segregación de Cr y N alrededor de los óxidos.

[0057] La laminación de temple mejora adicionalmente la propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal. Para corrección de la forma, debe llevarse a cabo a un grado de reducción del 3% o menos. El
35 límite superior del grado de reducción se define como el 3% dado que, por encima de este nivel, el límite elástico se incrementa hasta poner un pesado lastre sobre el equipo de producción.

[0058] La estructura de la chapa delgada de acero laminada en frío según la presente invención contiene ferrita o bainita como fase principal, pero es aceptable que las dos fases estén presentes como una mezcla.
40 También es aceptable que la martensita, óxidos, carburos y nitruros estén presentes en la mezcla. Esto permite que diferentes estructuras se formen según las características requeridas.

[0059] La BH170 de la chapa delgada de acero producida según la presente invención es 50 MPa o mayor, y su BH160 y BH150 son ambas de 45 MPa o mayores. No se definen particularmente límites superiores para las BH,
45 pero cuando BH170 supera 150 MPa o cualquiera de BH160 o BH150 supera 130 MPa, se vuelve difícil conseguir propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal. BH170 representa la BH evaluada aplicando deformación por tracción al 2% seguida por tratamiento térmico a 170°C durante 20 min, BH160 representa BH evaluada aplicando deformación por tracción al 2% seguida por tratamiento térmico a 160°C durante 10 min, y BH150 representa BH evaluada aplicando deformación por tracción al 2% seguida por tratamiento térmico a 150°C
50 durante 10 min.

[0060] La propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal se evalúa basándose en el límite de elasticidad en alargamiento después de un tratamiento de envejecimiento artificial. El límite de elasticidad en
55 alargamiento de la chapa delgada de acero producido según la presente invención determinada en un ensayo de tracción después de un tratamiento térmico a 100°C durante 1 hora es del 0,3% o menos y preferentemente del 0,2% o menos.

[0061] La presente invención se explicará a continuación basándose en los ejemplos.

EJEMPLOS**Ejemplo 1**

5 **[0062]** Aceros que tenían las composiciones químicas mostradas en la tabla 1 se laminaron en caliente a una temperatura de calentamiento del desbaste plano de 1220°C, temperatura de acabado de 940°C, y temperatura de bobinado de 600°C, para obtener tiras de acero de 3,5 mm de grosor. Cada tira se tomó y se laminó en frío a un grado de reducción del 80% para producir una chapa delgada laminada en frío de 0,7 mm de grosor. La chapa delgada laminada en frío se recoció en una recocedora continua en condiciones de una velocidad de calentamiento de 10°C/segundo y una temperatura alcanzada máxima de 800°C. A continuación, la chapa delgada recocida se enfrió en el intervalo de temperatura de 550 - 750°C. Tal como se muestra en la tabla 2, el tiempo de mantenimiento en este intervalo de temperatura se modificó entre las diferentes chapas delgadas. La temperatura del tratamiento de sobrevejecimiento también se modificó. El tiempo de tratamiento de sobrevejecimiento se fijó a 180 segundos. Después de aplicar laminación de temple a un grado de reducción del 1,0%, piezas de ensayo de tracción JIS No. 5 se cortaron a partir de las chapas delgadas. Las piezas de ensayo se midieron para BH y, después del envejecimiento artificial, para el límite de elasticidad en alargamiento. Los resultados se muestran en la tabla 2. Tal como queda claro a partir de los resultados, cuando las chapas delgadas de la composición química de la presente invención se recocieron en condiciones adecuadas, los productos fueron ventajosos en términos de equilibrio entre elevada propiedad de BH y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal.

20

Ejemplo 2:

[0063] Los aceros B y G entre los aceros enumerados en la tabla 1 se laminaron en caliente a una temperatura de calentamiento del desbaste plano de 1180°C, temperatura de acabado de 910°C, y temperatura de bobinado de 650°C, para obtener tiras de acero de 4,0 mm de grosor. Cada tira se tomó y se laminó en frío a un grado de reducción del 80% para producir una chapa delgada laminada en frío de 0,8 mm de grosor. La chapa delgada laminada en frío se recoció en un galvanizador por inmersión en caliente continuo en condiciones de una velocidad de calentamiento de 14°C/segundo y temperatura alcanzada máxima de 820°C. La chapa delgada recocida se enfrió a continuación en el intervalo de temperatura de 550 - 750°C. El tiempo de mantenimiento a este intervalo de temperatura se cambió entre las dos chapas delgadas. La chapa delgada se sumergió en un baño de galvanizado a 460°C, se recalentó a 500°C a 15°C/segundo, y se mantuvo durante 15 segundos. A continuación, después de aplicar laminación de temple a un grado de reducción del 0,8%, piezas de ensayo de tracción JIS No. 5 se cortaron a partir de las chapas delgadas. Las piezas de ensayo se midieron para BH y, después del envejecimiento artificial, para el límite de elasticidad en alargamiento.

35

[0064] Los resultados se muestran en la tabla 3. Tal como queda claro a partir de los resultados, cuando la producción se llevó a cabo en condiciones apropiadas, elevada propiedad de BH y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal se alcanzaron simultáneamente.

Tabla 1

Acero	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	O	N	B	Otro	Comentario
A	0,0013	0,01	0,12	0,006	0,006	0,003	0,55	0,0020	0,0023	-	Ce=0,003%	Comparativo
B	0,0011	0,01	0,09	0,006	0,004	0,003	0,57	0,0064	0,0019	0,0005	-	Comparativo
C	0,0014	0,01	0,10	0,035	0,005	0,002	0,69	0,0087	0,0025	-	-	Comparativo
D	0,0015	0,02	0,11	0,058	0,004	0,002	0,66	0,0083	0,0025	-	-	Comparativo
E	0,0014	0,01	0,10	0,061	0,005	0,001	0,70	0,0080	0,0026	0,0005	-	Invencción
F	0,0017	0,01	0,10	0,060	0,005	0,001	1,02	0,0069	0,0030	0,0006	Nb=0,003%	Invencción
G	0,0013	0,01	0,13	0,085	0,003	0,002	0,65	0,0051	0,0022	0,0004	Mo=0,03%	Invencción
H	0,0012	0,02	0,55	0,052	0,004	0,002	0,74	0,0072	0,0029	0,0006	Nb=0,005%	Invencción
I	0,0013	0,01	1,58	0,076	0,002	0,001	0,85	0,0057	0,0033	0,0007	Nb=0,009%	Invencción

El subrayado indica valores fuera del intervalo de la invención

Tabla 2

	Tiempo de mantenimiento a 550-750°C (s)	Temp. de sobreenviejamiento (°C)	de	TS (MPa)	YS (MPa)	Valor promedio	Elongación (%)	BH170 (MPa)	BH160 (MPa)	BH150 (MPa)	Límite de elasticidad en alargamiento después de tratamiento térmico de 1 h a 100°C, (%)	¿Dentro del alcance de la invención?
A	22	400		288	158	1,6	51	75	73	71	0,23	No
B	20	350		305	167	1,7	50	68	65	64	0,09	No
C	3	300		329	181	1,7	48	75	75	73	0,14	No
C	3	Ninguna		334	195	1,6	47	80	77	73	0,19	No
D	20	350		356	213	1,6	45	82	76	78	0,22	No
D	20	Ninguna		360	218	1,6	44	85	85	83	0,32	No
E	3	350		372	222	1,6	44	81	80	80	0,22	No
E	20	350		374	219	1,6	43	95	90	88	0,04	Sí
E	20	Ninguna		375	220	1,6	43	97	96	90	0,05	Sí
F	30	330		381	234	1,7	42	102	93	95	0,08	Sí
F	5	330		382	226	1,7	42	86	87	82	0,24	No
G	20	350		398	242	1,6	41	83	82	82	0,01	Sí
G	30	400		400	241	1,6	40	87	85	84	0,00	Sí
H	20	250		391	235	1,8	42	90	91	90	0,02	Sí
H	4	250		388	232	1,7	42	72	70	66	0,18	No
I	35	380		443	267	1,7	37	88	87	86	0,00	Sí
I	5	380		440	270	1,7	36	66	65	63	0,15	No

El subrayado indica valores fuera del intervalo de la invención.

Tabla 3

	Tiempo de mantenimiento a 550-750°C (s)	TS (MPa)	YS (MPa)	Valor promedio	Elongación (EI) (%)	BH170 (MPa)	BH160 (MPa)	BH150 (MPa)	Límite de elasticidad alargamiento después de tratamiento térmico de 1 h a 100°C (%)	¿Dentro del alcance de la invención?
E	20	370	215	1,7	45	97	96	94	0,04	Sí
E	50	368	210	1,7	46	101	98	95	0,02	Sí
E	10	374	221	1,6	44	83	80	78	0,22	No
H	20	386	229	1,8	42	92	93	90	0,03	Sí
H	50	382	227	1,9	43	98	95	92	0,02	Sí
H	10	380	225	1,7	43	70	73	69	0,16	No

El subrayado indica valores fuera del intervalo de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal que comprende, en % en masa,
- 5 C: 0,0005 - 0,0040%,
Si: 0,8% o menos,
Mn: 2,2% o menos,
S: 0,0005 - 0,009%,
10 Cr: 0,4 - 1,3%,
O: 0,003 - 0,020%,
P: 0,045 - 0,12%,
B: 0,0002 - 0,0010%,
Al: 0,008% o menos,
15 N: 0,001 - 0,007%,
opcionalmente uno o más seleccionado entre Mo: 0,001 - 1,0%, más opcionalmente uno o más de V, Zr, Ce, Ti, Nb y Mg en un total del 0,001 - 0,02%, opcionalmente además, y
20 el resto Fe e impurezas inevitables,
cuya BH170 evaluada aplicando tratamiento térmico durante 20 min a 170°C después de deformación por tracción al 2% es 50 MPa o mayor y cuya BH160 evaluada aplicando tratamiento térmico durante 10 min a 160°C después de deformación por tracción al 2% y BH150 evaluada aplicando tratamiento térmico durante 10 min a 150°C después de
25 deformación por tracción al 2% son ambas 45 MPa o mayor.
2. Una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal según la reivindicación 1, que comprende además, en % en masa, C disuelto: 0,0020% o menos y N disuelto: 0,0005 - 0,004%. Ca: 0,0005 -
30 0,01% uno o más de Sn, Cu, Ni, Co, Zn y W en un total del 0,001 - 1,0%
3. Un procedimiento de producción de una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal que comprende:
- 35 laminar en caliente un desbaste plano que tiene la composición química expuesta en la reivindicación 1 o 2 a una temperatura de (punto A_{r3} - 100)°C o mayor;
laminar el frío el desbaste plano laminado en caliente a un grado de reducción del 90% o menos;
40 recocer el producto laminado en frío hasta alcanzar una temperatura máxima de 750 - 920°C; y
mantener el producto recocido durante 15 segundos o más a una temperatura en el intervalo de 550 - 750°C.
- 45 4. Un procedimiento de producción de una chapa delgada de acero laminada en frío según la reivindicación 3, en el que una etapa de tratar térmicamente el resultado durante 120 segundos o más a una temperatura de 150 - 450°C se realiza después del mantenimiento.
5. Un procedimiento de producción de una chapa delgada de acero laminada en frío según la
50 reivindicación 3, en el que la etapa de recocer el producto laminado en frío se realiza en una cadena de galvanizado por inmersión en caliente continua y una etapa de sumergir el producto en un baño de galvanizado, se realiza después de la etapa de mantenimiento.
6. Un procedimiento de producción de una chapa delgada de acero laminada en frío excelente en
55 capacidad de endurecimiento en horno de la pintura y propiedad de resistencia al envejecimiento a temperatura normal según la reivindicación 5, que comprende además:
tratar térmicamente el producto durante 1 segundo o más a una temperatura de 460 - 550°C después de sumergirlo en el baño de galvanizado.