

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 581**

51 Int. Cl.:

<b>C22C 38/00</b>	(2006.01)	<b>C21D 9/48</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/60</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)	<b>C21D 8/02</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/12</b>	(2006.01)		
<b>B21B 1/26</b>	(2006.01)		
<b>B21B 3/00</b>	(2006.01)		
<b>B22D 11/00</b>	(2006.01)		
<b>B22D 11/124</b>	(2006.01)		
<b>C21D 9/46</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2007 PCT/JP2007/066059**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2008 WO08038474**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2007 E 07792675 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2067870**

54 Título: **Chapa de acero para esmaltar, excepcionalmente excelente en resistencia al golpe de uña y método de producción de la misma**

30 Prioridad:  
**27.09.2006 JP 2006262694**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.03.2017**

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 2 605 581 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 de acero para esmaltar, excepcionalmente excelente en resistencia al golpe de uña y método de producción de la misma

**Campo de la técnica**

5 La presente invención se refiere a una chapa de acero para el esmaltado excelente en propiedades para el esmaltado (resistencia al defecto por burbuja/punto negro, adhesión y resistencia al golpe de uña) y características de capacidad para el conformado, y un método de producción de la misma, en particular a una chapa de acero de colada continua para el esmaltado excepcionalmente excelente en resistencia al golpe de uña y un método de producción de la misma.

**10 Antecedentes de la técnica**

La chapa de acero para el esmaltado se ha usado ampliamente durante mucho tiempo como material para equipos de cocina tales como cacerolas, sartenes, ollas y fregaderos, materiales de construcción y similares. La chapa de acero para el esmaltado se ha producido convencionalmente por colada de lingotes en acero tapado o acero efervescente, desbaste, laminación en caliente y laminación en frío, seguido de descarburación mediante recocido de bobina abierta y después recocido de desnitrificación para reducir el contenido de carbono y nitrógeno a varias decenas de ppm o menos. Sin embargo, la chapa de acero para el esmaltado producida de esta manera tiene la desventaja de su alto coste de producción debido a que se produce mediante colada de lingotes y desbaste, y también requiere del recocido de descarburación y de desnitrificación. Otro problema es que no se puede aplicar a componentes que requieran de un conformado mediante embutición profunda intensa.

20 Por lo tanto, la chapa de acero para el esmaltado reciente se produce generalmente mediante el método de colada continua con el fin de reducir el coste de producción. Además, la composición química se controla mediante la inclusión de varios elementos de adición a fin de lograr simultáneamente una buena capacidad para el conformado y capacidad para el esmaltado. Para dar un ejemplo, se sabe que el Nb y el V, por ejemplo, permiten la producción de chapa de acero para el esmaltado con una buena capacidad para el conformado y capacidad para el esmaltado (véanse, por ejemplo, el Documento de Patente de Japón de Número 2040437 y el Documento de Patente de Japón de Número 3435035). Este método de la técnica anterior es bajo en su capacidad de desoxidación y por lo tanto permite que el contenido de oxígeno en el acero se mantenga alto y, además, es una tecnología innovadora ya que añade Nb y V como elementos capaces de impartir una buena capacidad para el conformado mediante la inmovilización del C y del N presentes en el acero como carburo y nitruro. Además, la técnica anterior también muestra una chapa de acero para el esmaltado añadido con Cr y Nb para obtener un producto que mantiene una buena capacidad para el conformado mientras es resistente al ablandamiento durante la cocción (véase, por ejemplo, la Publicación de Patente de Japón (A) de Número H11-6031) y la tecnología de la chapa de acero para el esmaltado que, si bien no está relacionada con la capacidad para el esmaltado y capacidad para el conformado, se aditiva con Nb y V para evitar el hinchamiento que podría ocurrir en algunas situaciones bajo circunstancias especiales, específicamente durante la colada cuando se añade Sn (véase, por ejemplo, el Documento de Patente de Japón de Número 3111834).

Además, los inventores buscaron mejorar la chapa de acero para el esmaltado que contiene Nb y V excelente en resistencia al golpe de uña y capacidad de embutición profunda y mejorar las solicitudes presentadas con anterioridad (véanse la Publicación de Patente de Japón (A) de Número 2002-249850 y la de Número 2004-84011). La esencia de estas tecnologías se encuentra en el control de la forma de los óxidos, teniendo en consideración no sólo al Mn, convencionalmente el principal elemento de control de los óxidos en la chapa de acero para el esmaltado, sino también teniendo en consideración al Al, Nb, V, Si y similares además del Mn. Especialmente destacable es la Publicación de Patente de Japón (A) de Número 2002-249850, que incluye una característica sin precedentes en la que tiene en cuenta las condiciones de laminación en caliente, con la consideración de alargarla hasta cambiar la forma de los óxidos causado por la laminación, a fin de incorporar las características óptimas. Las chapas de acero según estas técnicas logran un alto y estable valor r, y una buena resistencia al golpe de uña, y a pesar del aumento en el costo del producto debido al uso de Nb, V y otros elementos caros, éstos se están usando en cantidades crecientes principalmente en el mercado de los materiales de alto grado.

50 Sin embargo, con la reciente polarización en el uso de la chapa de acero, es decir, con el uso de materiales de bajo costo tanto como sea posible para productos de uso general y, por otra parte, con el uso de materiales con características superiores a las del pasado para los productos de alto grado, se requiere que estos materiales ofrezcan una aún mejor capacidad para el conformado y capacidad para el esmaltado. En particular, se aprecia una muy fuerte necesidad para la mejora adicional de la resistencia al golpe de uña, que se puede decir que es la característica más sobresaliente del acero para el esmaltado. Se sabe que en la chapa de acero para el esmaltado, el golpe de uña se puede inhibir eficazmente mediante la formación de huecos en la chapa de acero y la captura en los huecos del hidrógeno que entra en la chapa de acero durante la cocción del esmalte. Sin embargo, la mera formación de los huecos no mejora la capacidad de atrapar el hidrógeno pero, como se puede ver en la Publicación de Patente de Japón (A) de Número H11-6031 y en el Documento de Patente de Japón de Número 3111834, por ejemplo, no está claro el efecto de controlar la forma de los óxidos. Visto en este sentido, no se puede decir que

incluso la Publicación de Patente de Japón (A) de Número H11-6031 y el Documento de Patente de Japón de Número 3111834 logren un control óptimo en los aspectos de volumen, forma y propiedad de los huecos, por lo que se puede considerar como una posibilidad para una mejora adicional en la resistencia al golpe de uña el control de la composición del acero y de los óxidos presentes en el acero.

5 El Documento de Patente de Japón de Número JP 2002 249850 describe una chapa de acero de colada continua para el esmaltado con excelente trabajabilidad, adhesión para el esmalte, resistencia a la burbuja-punto negro y resistencia al golpe de uña que tiene una composición que contiene, en peso,  $\leq 0,0025$  % de C, 0,05 a 0,4 % de Mn,  $\leq 0,015$  % de Si, 0,003 a  $< 0,01$  % de Al,  $\leq 0,0045$  % de N, 0,015 a 0,055 % de O,  $< 0,015$  % de P,  $\leq 0,025$  % de S, 0,015 % a 0,045 % de Cu, 0,005 a 0,055 % de Nb y 0,005 a 0,05 % de V, e inevitablemente o, si se necesita, contiene uno o más tipos seleccionados de As, Ti, B, Ni, Se, Cr, Ta, W, Mo y Sn en  $\leq 0,02$  % en total, y el resto Fe con las inevitables impurezas.

15 El Documento de Patente Internacional de Número WO 03/038140 A1 describe una chapa de acero para el esmaltado vítreo excelente en propiedades para el esmaltado y trabajabilidad, y un método para producir la misma, que se caracteriza porque la chapa de acero contiene, en peso de, C: 0,0010 % o menos, Mn: 0,03 al 1,3 %, Si: 0,03 % o menos, Al: 0,02 % o menos, N: 0,0055 % o menos, P: por debajo del 0,035 %, y S: más del 0,025 % al 0,08 %; y porque el cambio de la densidad de la chapa de acero desde antes de un recocido a después de un recocido a 850 °C durante 20 horas, en una atmósfera de hidrógeno es del 0,02 % o más.

20 La Publicación de Patente de Japón de Número JP H05 331593 A describe una chapa de acero laminada en caliente para el esmaltado porcelánico que aumenta su resistencia después de la cocción del esmalte de porcelana mediante la preparación de una chapa laminada en caliente de un acero con una composición específica donde se especifican los contenidos respectivos de C, N, B, Cu, Nb, P, y S.

### Descripción de la invención

25 Por consiguiente, el objeto de la presente invención es desarrollar aún más las anteriormente mencionadas tecnologías de chapa de acero para el esmaltado con el fin de proporcionar una chapa de acero de colada continua sin envejecimiento para el esmaltado que sea excelente en la resistencia al golpe de uña del esmalte y adecuada para el esmaltado en una sola capa, y un método de producción de la misma.

30 La presente invención se logró a través de diferentes y amplios estudios para optimizar al máximo la chapa de acero convencional y el método de producción de la chapa de acero. Los estudios relativos a las características para el esmaltado de la chapa de acero para esmaltado se centraron particularmente en un acero que contenía Nb con atención al efecto de las condiciones de producción, en especial a las condiciones de fabricación del acero. Como se discute más adelante, un punto de la tecnología de la invención es que usa la variación termodinámica de la composición de los óxidos (heterogeneidad) en la solidificación durante la fabricación del acero. Es básicamente una tecnología que usa el estado de no equilibrio del sistema. Durante el proceso, proporcionalmente se puede formar una segregación más acusada a medida que mayor es la cantidad de los elementos segregados presentes en el sistema. Es de particular interés una importante característica tecnológica de la presente invención en la que se puede afirmar que la segregación del Nb y del Mn en los óxidos se amplía hasta un alto grado por el aumento de la cantidad añadida de Nb y Mn.

40 Con respecto a las propiedades para el esmaltado, se investigaron la propiedad de resistencia al golpe de uña, los defectos superficiales de burbuja/mancha negra, y la adhesión para un revestimiento por polvo (seco) mediante la realización de un esmaltado en dos capas mediante la aplicación de un vidriado inferior y un vidriado superior cada uno a un espesor de revestimiento de 100  $\mu\text{m}$ . Como resultado, se obtuvieron de forma novedosa las siguientes conclusiones (A) - (E), además de la constatación relativa al aumento de la cantidad de Nb y Mn añadido:

45 (A) Si bien la resistencia al golpe de uña se puede mejorar mediante la regulación de la composición del acero, es posible la mejora a un grado aún más alto haciendo que los óxidos estén presentes a un mayor nivel en el acero, y esto tiende a mejorar a medida que es mayor la segregación de los elementos en los óxidos.

(B) Para una única cantidad añadida de Nb, la capacidad para el conformado, particularmente un valor  $r$ , tiende a mejorar en el caso de una mayor segregación del Nb en los óxidos.

(C) En este momento, también se mejora el rendimiento a partir de la adición del caro elemento de adición B.

50 (D) La variación en la concentración del elemento en los óxidos se debe considerar teniendo también en cuenta los óxidos alargados, fracturados y dispersos mediante laminación.

(E) El grado de variación en la concentración de los elementos en los óxidos se puede controlar mediante el control del momento de la adición de los elementos, en particular de los elementos formadores de óxidos, durante la fabricación del acero.

(F) Los óxidos con variación en la concentración del elemento se pueden deformar de manera deseable para producir eficazmente los huecos en el producto final mediante el control adecuado de las condiciones de laminación en caliente, en particular de la temperatura de laminación y de la velocidad de deformación.

La presente invención se completó en base a las conclusiones anteriores y la razón de la misma es la siguiente:

- 5 (1) Una chapa de acero para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña caracterizada porque comprende, en % en peso,
- C: 0,0003 % al 0,010 %,
- Si: 0,001 % al 0,100 %,
- Mn: 0,03 % al 1,30 %,
- 10 Al: 0,0002 % al 0,010 %,
- N: 0,0055 % o menos,
- P: 0,035 % o menos,
- S: 0,08 % o menos,
- O: 0,005 % al 0,085 %,
- 15 Nb: más del 0,055 % a no más del 0,250 %, y
- además comprende opcionalmente, en % en peso, uno o dos o más de
- B: 0,0003 al 0,0030 %,
- V: 0,003 al 0,15 %,
- Ni: 0,0001 al 0,05 %,
- 20 Ti: 0,0001 al 0,05 %,
- Cu: 0,0001 al 0,05 %,
- Cr: 0,0001 al 0,05 %,
- uno o más de Ta, W, Mo, La, Ce, Ca y Mg en un total del 1,0 % o menos, y
- uno o más de As, Se, Sn y Sb en un total del 1,0 % o menos, y
- 25 (2) La chapa de acero para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en (1) caracterizada porque un óxido compuesto del sistema Fe-Nb-Mn está presente en la chapa de acero, una distribución de concentraciones del Nb en % en peso está presente en el óxido compuesto, y la relación de la concentración del Nb en % en peso de una parte de alta concentración (%max Nb) a la concentración del Nb en % en peso de una parte de baja concentración (%min Nb) es  $\%max\ Nb/\%min\ Nb \geq 1,2$ .
- 30 (3) La chapa de acero para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en (2), caracterizada porque otro óxido compuesto del sistema Fe-Nb-Mn con una concentración del Nb en % en peso de no menos de 1,2 veces o no más de 1/1,2 veces la concentración del Nb en % en peso de dicho óxido compuesto está presente en la chapa de acero, la distancia en línea recta entre los centros de los dos óxidos compuestos no es menor de 0,10  $\mu\text{m}$  y está dentro de 20  $\mu\text{m}$ , y una línea recta que conecta los centros de los dos óxidos se encuentra
- 35 en un ángulo dentro de  $\pm 10^\circ$  de una dirección de laminación.
- (4) La chapa de acero para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en (2) o (3), caracterizada porque un óxido compuesto del sistema Fe-Nb-Mn está presente en la chapa de acero, la variación de la concentración del Mn en % en peso está presente en el óxido compuesto, y la relación de la concentración del Mn en % en peso de una parte de alta concentración (%max Mn) a la concentración del Mn en % en peso de una parte
- 40 de baja concentración (%min Mn) es  $\%max\ Mn/\%min\ Mn \geq 1,2$ .
- (5) La chapa de acero para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en (4), caracterizada porque otro óxido compuesto del sistema Fe-Nb-Mn con una concentración del Mn en % en peso de no menos de 1,2 veces o no más de 1/1,2 veces que la concentración del Mn en % en peso de dicho óxido compuesto está presente en la chapa de acero, la distancia en línea recta entre los centros de los dos óxidos
- 45 compuestos no es menor de 0,10  $\mu\text{m}$  y está dentro de 20  $\mu\text{m}$ , y una línea recta que conecta los centros de los dos óxidos se encuentra en un ángulo dentro de  $\pm 10^\circ$  de una dirección de laminación.

5 (6) Un método de producción de una plancha de acero de colada continua para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña, caracterizado porque, en un proceso de fabricación y de colada continua de un acero de la composición establecida en (1), la adición del Mn y del Nb al acero fundido durante la fabricación del acero se lleva a cabo mediante un procedimiento de añadir el 80 % o más de la cantidad total del Mn a añadir, dejar que transcurra 1 minuto o más, añadir el 80 % o más de la cantidad total del Nb a añadir, y realizar la colada continua dentro de un plazo de 60 minutos.

10 (7) El método de producción de una plancha de acero de colada continua para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en (6), caracterizado porque en la colada continua, la velocidad de enfriamiento durante la solidificación en una capa en la dirección del espesor de la plancha medida a  $\frac{1}{4}$  del espesor de la plancha no es mayor de  $10^{\circ}\text{C/s}$ .

15 (8) El método de producción de una plancha de acero de colada continua para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en (6) o (7), caracterizado porque el óxido compuesto del sistema Fe-Nb-Mn de un diámetro medio de  $1,0\ \mu\text{m}$  o mayor se forma en la plancha de acero de colada continua, una distribución de concentraciones del Nb en % en peso está presente en el óxido compuesto, y la relación de la concentración del Nb en % en peso de una parte de alta concentración (%max Nb) a la concentración del Nb en % en peso de una parte de baja concentración (%min Nb) es  $\% \text{max Nb} / \% \text{min Nb} \geq 1,2$ .

20 (9) El método de producción de una plancha de acero de colada continua para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en una cualquiera de (6) a (8), caracterizado porque el óxido compuesto del sistema Fe-Nb-Mn de un diámetro medio de  $1,0\ \mu\text{m}$  o mayor se forma en la plancha de acero de colada continua, la variación de la concentración del Mn en % en peso está presente en el óxido compuesto, y la relación de la concentración del Mn en % en peso de una parte de alta concentración (%max Mn) a la concentración del Mn en % en peso de una parte de baja concentración (%min Mn) es  $\% \text{max Mn} / \% \text{min Mn} \geq 1,2$ .

25 (10) El método de producción de una plancha de acero de colada continua para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en una cualquiera de (6) a (9), caracterizado porque cuando, después del proceso de colada continua, una plancha de acero de colada continua de espesor de 50 mm o superior se lamina en caliente a  $600^{\circ}\text{C}$  o más, la laminación se lleva a cabo primero bajo condiciones de  $1.000^{\circ}\text{C}$  o más y velocidad de deformación de 1/s o mayor a una deformación total verdadera de 0,4 o mayor y luego la laminación se lleva a cabo en condiciones de  $1.000^{\circ}\text{C}$  o menos y velocidad de deformación de 10/s o mayor a una deformación total verdadera de 0,7 o mayor.

30 (11) Un método de producción de una chapa de acero de colada continua para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña, caracterizado porque cuando, después la fabricación y de la colada continua de un acero de la composición establecida en (1), una plancha de acero de colada continua de un espesor de 50 mm o más se lamina en caliente a  $600^{\circ}\text{C}$  o más, la laminación se lleva a cabo primero bajo condiciones de  $1.000^{\circ}\text{C}$  o más y velocidad de deformación de 1/s o mayor a una deformación total verdadera de 0,4 o mayor, y luego la laminación se lleva a cabo bajo condiciones de  $1.000^{\circ}\text{C}$  o menos y velocidad de deformación de 10/s o mayor a una deformación total verdadera de 0,7 o mayor.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra un estado en el que los óxidos compuestos granulados se alargan y fracturan para formar huecos de fractura (con capacidad de captura de hidrógeno) en la chapa de acero.

40 La Figura 2 es un diagrama esquemático que ilustra un estado en el que los óxidos granulados se alargan y fracturan para formar huecos de fractura (con capacidad de captura de hidrógeno) en la chapa de acero.

La Figura 3 es un diagrama esquemático que muestra que no se forman huecos de fractura cuando están presentes óxidos finos.

45 La Figura 4 es un diagrama que muestra que los huecos se hacen más grandes con óxidos que difieren en su concentración.

La Figura 5 es un diagrama que muestra que son pocos los huecos con óxidos de la misma concentración.

### Mejor modo de explotación de la invención

La presente invención se explicará ahora en detalle.

50 En primer lugar, se hará una explicación con respecto a la composición y a los intervalos de los contenidos del acero (% significa % en peso en lo siguiente).

C: 0,0003 a 0,010 %

Es de conocimiento convencional que la capacidad para el conformado mejora con un contenido de C más bajo. En la presente invención, el contenido de C se hace 0,010 % o menos. Para obtener un alto alargamiento y valor r, este

## ES 2 605 581 T3

contenido se hace preferiblemente 0,0025 % o menos. El intervalo más preferible es 0,0015 % o menos. Si bien no hay una necesidad particular para especificar un límite inferior, es preferible uno de 0,0003 % debido a que la reducción del contenido de C aumenta el coste de fabricación del acero.

Si: 0,001 a 0,100 %

- 5 El Si se puede incluir en una pequeña cantidad para controlar la composición de los óxidos. Para obtener este efecto, el contenido se hace 0,001 % o mayor. Por otro lado, el contenido en exceso no sólo tiende a deteriorar las características para el esmaltado sino que también forma una gran cantidad de óxidos de Si pobres en ductilidad en la laminación en caliente y éstos pueden, en algunos casos, disminuir la resistencia al golpe de uña, por lo que el contenido se hace 0,100 % o menos. El contenido es preferiblemente 0,03 % o menos y más preferiblemente 0,015 % o menos. Desde el punto de vista de la mejora de la resistencia a la burbuja y de la resistencia al defecto por punto negro, etc., y para obtener aún mejores propiedades de superficie del esmalte, el intervalo preferible es 0,008 % o menos.

Mn: 0,03 a 1,30 %

- 15 El Mn es un componente importante que afecta a la variación en la composición de los óxidos trabajando en asociación con las cantidades añadidas de oxígeno y Nb. Al mismo tiempo, es un elemento que evita la fragilización en caliente debido al S en el momento de la laminación en caliente. En la presente invención, que requiere la inclusión de oxígeno, el contenido se hace 0,03% o mayor. Es deseable 0,05 % o mayor. En general, una elevada cantidad de Mn degrada la adherencia del esmalte y hace que sea más probable la aparición de burbujas y de defectos de punto negro. En el acero de la presente invención, que usa activamente Mn en mayor medida como un óxido, la adición del Mn provoca poca degradación de estas propiedades. Por el contrario, la adición de Mn facilita el control de la composición de los óxidos, por lo que el Mn se añade positivamente. Es decir, el límite superior del contenido de Mn se define como 1,30 %. El límite superior es preferiblemente 0,80 %, y el límite superior del Mn es aún más preferiblemente 0,60 %.

Al: 0,0002 a 0,010 %

- 25 El Al es un elemento de formación de óxidos. Para mejorar la resistencia al golpe de uña como una de las características para el esmaltado, es preferible incluir una cantidad adecuada de oxígeno en el acero en forma de óxidos en el material de acero. Para obtener este efecto, se incluye un 0,0002 % o más de Al. Por otra parte, el Al es un elemento desoxidante fuerte que si se añade en una gran cantidad no sólo haría difícil retener la cantidad de oxígeno requerida en el acero por la presente invención sino que también podría degradar la resistencia al golpe de uña mediante la formación de una gran cantidad de óxidos de Al pobres en ductilidad durante la laminación en caliente. Por lo tanto, el contenido de Al se hace 0,010 % o menos. El contenido es preferiblemente 0,005 % o menos.

N: 0,0055 % o menos

- 35 El N, como el C, es un elemento soluto intersticial. Si se incluye en una gran cantidad, incluso si luego se añaden Nb y, además, V, B u otros elementos formadores de nitruros, tiende a deteriorar la capacidad para el conformado y se hace difícil la producción de una chapa de acero no envejecida. Por esta razón, el límite superior del N se hace 0,0055 %. Preferiblemente, el contenido se hace 0,0045 % o menos. No se tiene que establecer particularmente un límite inferior, pero con la tecnología actual de fabricación del acero, una producción con menos del 0,0010 % sería costosa, por lo que el contenido se hace preferiblemente 0,0010 % o mayor.

- 40 P: 0,035 % o menos

- El P es un elemento contenido como una impureza inevitable. Si el contenido de P se hace alto, esto afecta a la reacción entre el vidrio y el acero en el momento de la cocción del esmalte. En particular, el P que se segrega en una alta concentración en los límites de grano de la chapa de acero puede degradar la apariencia del esmalte con burbujas, defectos de puntos negros y similares. En la presente invención, el contenido de P se hace 0,035 % o menos, preferiblemente 0,025 % o menos, más preferiblemente 0,015 % o menos, y aún más preferiblemente 0,010 % o menos.

S: 0,08 % o menos

- 50 El S forma sulfuros de Mn. En particular, la coprecipitación de estos sulfuros con los óxidos tiene el efecto de hacer que la formación de los huecos en el momento de la laminación sea más eficiente, mejorando así la resistencia al golpe de uña. Este elemento no es necesario que esté contenido en absoluto, es decir, es aceptable un contenido del 0 %, pero para obtener el efecto anterior, es necesario un 0,002 % o mayor. El contenido es preferiblemente 0,005 % o mayor, más preferiblemente 0,010 % o mayor, y aún más preferiblemente 0,015 % o mayor. Sin embargo, si el contenido es demasiado alto, puede disminuir el efecto requerido del Mn para el control de la composición de los óxidos que juegan un papel esencial en la presente invención, por lo que el límite superior se hace 0,08 %. El contenido es preferiblemente 0,060 % o menos y aún más preferiblemente 0,040 % o menos.

O: 0,005 a 0,085 %

El O es un elemento necesario para la formación de óxidos compuestos. Es un elemento esencial en la presente invención, ya que afecta directamente a la propiedad de la resistencia al golpe de uña y a la capacidad para el conformado, y también afecta a la resistencia al golpe de uña al trabajar en asociación con los contenidos de Mn y de Nb. Para que se muestren estos efectos, es necesario un contenido del 0,005 % o mayor. Preferiblemente, el contenido es 0,010 % o mayor, más preferiblemente 0,015 % o mayor, más preferiblemente 0,015 % o mayor, y aún más preferiblemente 0,020 % o mayor. Por otro lado, si se hace alta la cantidad de oxígeno, el contenido alto de oxígeno degrada directamente la capacidad para el conformado. También aumenta la cantidad de la adición requerida del Nb por la presente invención, aumentando así indirectamente el costo de la adición. Por lo tanto, el límite superior se hace preferiblemente 0,085 %, más preferiblemente 0,065 % o menos, y aún más preferiblemente 0,055 % o menos.

Nb: más del 0,055 % a no más del 0,250 %

El Nb es un elemento esencial en la presente invención. El Nb mejora la capacidad de embutición profunda mediante la inmovilización del C y del N. Aunque también se requiere para impartir la propiedad del no envejecimiento y de una alta capacidad para el conformado, en la presente invención se incluye para impartir un efecto especial totalmente diferente de los anteriores. En concreto, el Nb añadido funciona para prevenir con eficacia el golpe de uña mediante la combinación con el oxígeno en el acero para formar óxidos. Se necesita un contenido de más de 0,055 % para obtener este efecto. El contenido es preferiblemente 0,061 % o mayor, más preferiblemente del 0,071 % o mayor, aún más preferiblemente 0,076 % o mayor, y lo más preferiblemente 0,081 % o mayor. Sin embargo, a una elevada cantidad de adición, se produce la desoxidación del Nb en el momento de la adición, lo que no sólo hace que sea difícil retener los óxidos en el acero, sino que también degrada la resistencia a los defectos de burbuja y de punto negro. Por lo tanto, el límite superior se hace 0,250 %. El contenido es preferiblemente 0,150 % o menos y más preferiblemente del 0,120 % o menos.

Uno o ambos de B: 0,0003 a 0,0030 % y V: 0,003 a 0,15 %

El B y el V son elementos con efectos similares al Nb. Cuando se observan individualmente los efectos de los elementos, se encuentra que el límite superior de la adición del B es bajo en lo que respecta a la colabilidad durante la colada continua, y su efecto potenciador de la capacidad para el conformado es más bajo que el efecto del Nb. El efecto del V sobre la capacidad para el conformado es similar al efecto del Nb, y aunque su región del límite superior es amplia en términos de equilibrio con la cantidad de oxígeno restante en el acero, su efecto de la mejora en la resistencia al golpe de uña en el caso donde está presente la variación en la composición como óxido es menor que el efecto del Nb y su coste de aleación es superior al del Nb. En la presente invención, el B y el V se añaden individualmente o en combinación según se requiera. Sin embargo, en la presente invención, que requiere Nb, la adición combinada de B y V amplía el intervalo de la variación en la composición de los óxidos y, como tal, produce un excelente efecto con respecto a una mejora de la resistencia al golpe de uña.

Para obtener este efecto con el B, se requiere un contenido del 0,0003% o mayor. El B también funciona para mejorar la adhesión y también se puede añadir con este propósito. El contenido del B es preferiblemente 0,0006 % o mayor, más preferiblemente 0,0010 % o mayor, y aún más preferiblemente 0,0015 % o mayor. Desde el punto de vista de la capacidad para la colada, el límite superior es 0,0030 % o menos. Dependiendo de la cantidad de Nb, la adición de un exceso de B puede, cuando el contenido de Nb es relativamente alto, aumentar notablemente la temperatura de recristalización, haciendo necesario de este modo una muy alta temperatura de recocido para lograr una buena capacidad para el conformado después de la laminación en frío/recocido, y degradando de ese modo la productividad del recocido. Por lo tanto, el límite superior del contenido de B se hace 0,0030 % o menos. Particularmente en el caso donde el contenido de Nb es 0,061 % o mayor, el contenido de B es preferiblemente 0,00250 % o menos.

Para obtener el efecto anterior con el V, se requiere un contenido del 0,003% o mayor. El contenido es preferiblemente 0,006 % o mayor, más preferiblemente 0,010 % o mayor, y aún más preferiblemente 0,015 % o mayor. Desde el punto de vista del coste de la adición y de la resistencia a los defectos por burbuja/punto negro, el límite superior se hace 0,15 %. Cuando el contenido de Nb es 0,080 % o mayor y el efecto de la invención se obtiene únicamente por el Nb, el contenido de V se hace preferiblemente 0,060 % o menos y más preferiblemente 0,040 % o menos.

Uno o ambos de Ni: 0,0001 a 0,05 % y Ti: 0,0001 a 0,05 %.

El Ni y el Ti se incluyen en los óxidos en combinación y tienen un efecto sobre el control de los óxidos. Cuando la cantidad de los mismos es relativamente pequeña, se segregan en los óxidos para producir un efecto favorable de variar localmente la ductilidad y la dureza.

Para obtener el efecto anterior con el Ni, se requiere un contenido del 0,0001 % o mayor. El contenido es preferiblemente 0,0011 % o mayor, más preferiblemente 0,0031 % o mayor, y aún más preferiblemente 0,0056 % o mayor. Para obtener el efecto anterior con el Ti, se requiere un contenido del 0,0001 % o mayor. El contenido es preferiblemente 0,0006 % o mayor, más preferiblemente 0,0011 % o mayor, aún más preferiblemente 0,0016 % o

mayor, y lo más preferiblemente 0,0021 % o mayor. Por otro lado, un contenido en exceso promueve la homogeneización de las propiedades físicas de los óxidos, y como esto puede influir en el efecto característico de la presente invención, se definen preferiblemente los límites superiores. Los contenidos del Ni y del Ti se hacen preferiblemente ambos 0,05 % o menos. Sus contenidos son preferiblemente 0,0390 % o menos, más preferiblemente 0,0290 % o menos, aún más preferiblemente 0,0241 % o menos, y lo más preferiblemente 0,0190 %.

Uno o más de Ta, W, Mo, La, Ce, Ca y Mg en un total del 1,0 % o menos.

Ta, W, Mo, La, Ce, Ca y Mg se introducen inevitablemente con el mineral, la chatarra y con otras materias primas. Aunque no son elementos que requieran de una adición positiva, funcionan de manera similar al Nb para prevenir eficazmente el golpe de uña, de modo que uno o más de estos elementos se pueden incluir en un total del 1,0 % o menos. El contenido de los mismos es preferiblemente 0,5 % o menos y más preferiblemente 0,1 % o menos. Si se incluyen en una gran cantidad, su reacción con los elementos formadores de óxidos ya no es despreciable, de modo que la composición y la forma de los óxidos compuestos se hacen no deseables.

Cu: 0,0001 a 0,05 %

El Cu se incluye para controlar la reacción del vidrio y del acero durante la cocción del esmalte. En el esmaltado en una sola capa, el Cu segregado en la superficie en el momento del tratamiento previo tiene el efecto de promover micro-variaciones en la reacción, mejorando así la adherencia. En el esmaltado en dos capas, la acción atribuible a la segregación en la superficie es pequeña pero el Cu afecta a las micro-reacciones entre el vidrio de la subcapa y el acero. Para obtener estos efectos, el Cu se añade según se requiera hasta un contenido del 0,0001 % o mayor. La adición en exceso involuntaria no sólo inhibe la reacción entre el vidrio y el acero, sino que también puede degradar la capacidad para el conformado, así que para evitar estos efectos perjudiciales el contenido se hace preferiblemente 0,05 % o menos. El contenido es preferiblemente 0,029 % o menos y más preferiblemente 0,019 %.

Cr: 0,0001 a 0,05 %

El Cr mejora la capacidad para el conformado y también contribuye a la mejora de la resistencia al golpe de uña. El Cr se combina con el oxígeno para incorporarse a los óxidos en la forma de un material compuesto, afectando de ese modo al control de los óxidos. Cuando la cantidad del mismo es relativamente pequeña, el Cr se segrega en los óxidos para producir un efecto favorable de modificar localmente la ductilidad y la dureza. Sin embargo, el contenido en exceso promueve la homogeneización de las propiedades físicas del óxido, y como esto puede influir en el efecto característico de la presente invención, se define preferiblemente un límite superior. Se requiere un contenido de Cr del 0,0001 % o mayor para obtener los efectos anteriores. El contenido de Cr se hace preferiblemente 0,0011 % o mayor, más preferiblemente 0,0031 % o mayor, y aún más preferiblemente 0,0056 % o mayor. El límite superior se hace preferiblemente 0,05 % o menos, más preferiblemente 0,0390 % o menos, aún más preferiblemente 0,0290 % o menos, aún más preferiblemente 0,0241 % o menos, y lo más preferiblemente 0,0190 %.

Uno o más de As, Se, Sn y Sb en un total del 1,0 % o menos

As, Se, Sn y Sb se introducen inevitablemente con el mineral, la chatarra y con otras materias primas. Se pueden incluir uno o más de los mismos a un contenido total del 1,0 % o menos sin inhibir particularmente el efecto de la presente invención. No obstante, es aceptable la adición positiva en una cantidad mayor cuando se pueda esperar que la adición pueda producir ventajas con respecto a la producción y/o a la calidad para que sean adicionales y vayan más allá de las ventajas previstas por la presente invención.

Debido a que otras impurezas inevitables pueden tener un efecto adverso sobre las propiedades del material y sobre las propiedades para el esmaltado, estas impurezas se deben minimizar.

El efecto de la buena resistencia al golpe de uña de la invención se puede lograr sin llevar a cabo el control de los óxidos. Es de particular interés, sin embargo, que cuando se lleva a cabo el control de los óxidos para controlar la variación en la composición de los óxidos compuestos con el fin de mejorar el rendimiento en la formación de los huecos dentro de la chapa de acero y de ese modo ampliar la capacidad de captura del hidrógeno, esto hace posible que se consiga una chapa de acero para el esmaltado que posee una extraordinariamente buena resistencia al golpe de uña, no experimenta defectos por burbuja/punto negro y similares, y también es excelente en la adherencia del esmalte, no sólo en el esmaltado directo en una sola capa, sino también en el esmaltado en dos capas.

Por otra parte, en la presente invención, el producto final que ha pasado por un proceso de laminación que incluye una o ambas de laminación en caliente y laminación en frío, se caracteriza porque los óxidos del mismo, con independencia de si los óxidos difieren en su composición o si los óxidos compuestos se forman por consolidación de tales óxidos, se les dota internamente con grandes variaciones en su composición y adicionalmente se hace que estén presentes en unas formas específicas deseables.

En primer lugar, los óxidos compuestos del sistema Fe-Nb-Mn obtenidos mediante la consolidación de Fe, Mn, Si, Al, Nb y de otros óxidos que son objeto de la presente invención son de un diámetro de 0,10  $\mu\text{m}$  o mayor. El efecto de los óxidos por debajo de este intervalo de tamaño sobre la resistencia al golpe de uña, una característica principal



de las características del acero de la invención, es decir, en la mejora de la capacidad inhibidora de la permeación del hidrógeno, es muy pequeña. Las características de los óxidos que se explican a continuación se reconocen incluso cuando el diámetro de los óxidos objeto es 0,50  $\mu\text{m}$  o mayor, preferiblemente 1,0  $\mu\text{m}$  o mayor y más preferiblemente 2,0  $\mu\text{m}$  o mayor. Considerado en términos del efecto de la presente invención, no hay necesidad de establecer un límite superior para el diámetro. Sin embargo, aunque la situación difiere dependiendo del contenido de oxígeno, un aumento de los óxidos granulados disminuye la densidad del número de óxidos para reducir el efecto inhibidor de la permeación del hidrógeno. Además, generalmente se sabe que los óxidos excesivamente granulados perjudican la capacidad para el conformado al actuar como puntos de inicio de grietas en la chapa de acero cuando se trabaja la chapa producto. Teniendo en cuenta estos puntos, es preferible limitar el diámetro medio de los óxidos a 15  $\mu\text{m}$  o menos, preferiblemente 10  $\mu\text{m}$  o menos, y más preferiblemente 5  $\mu\text{m}$  o menos.

Una característica representativa de los óxidos compuestos del sistema Fe-Nb-Mn definidos por la presente invención es la concentración del Nb de los óxidos. La presente invención requiere que los óxidos se definan como aquellos que tienen una alta concentración y aquellos que tienen una baja concentración. Entre los óxidos observados dentro de un campo de observación de 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ , se miden 100 óxidos de 0,1  $\mu\text{m}$  de diámetro o más para la concentración del Nb. Siendo más específicos, la presente invención se caracteriza porque cuando se miden las concentraciones de los óxidos compuestos observados dentro de un campo de observación de 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$  en una sección transversal de la chapa, se encuentra que los óxidos presentes difieren en la concentración del Nb de tal manera que la relación de la concentración del Nb de alta concentración (Nb max) a la concentración del Nb de baja concentración (Nb min) es  $\text{Nb max/Nb min} \geq 1,2$ . Como se discute más adelante, cuando la relación de las concentraciones del Nb se hace 1,2 o mayor, la variación de la forma de los óxidos durante la laminación y la formación auxiliar de los huecos procede de manera eficiente, lo que mejora notablemente la resistencia al golpe de uña. La relación es preferiblemente 1,5 o mayor, más preferiblemente 2,0 o mayor, aún más preferiblemente 4,0 o mayor, y lo más preferiblemente 6,0 o mayor. Aunque no se define ningún límite superior en particular, el límite superior preferible a la vista de consideraciones operativas es de hasta 10,0.

Otra característica es que también está presente una diferencia similar en la composición con respecto al contenido del Mn. Específicamente, la presente invención se caracteriza porque dentro de un campo de observación de 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$  en una sección transversal de la chapa, están presentes en la chapa de acero óxidos compuestos no consolidados que difieren en la concentración del Mn tales que la relación de la concentración del Mn de alta concentración (Mn max) a la concentración del Mn de baja concentración (Mn min) es  $\text{Mn max/Mn min} \geq 1,2$ . Cuando la relación de las concentraciones del Mn se establece 1,2 o mayor, entonces, como en el caso del Nb, la variación de la forma de los óxidos durante la laminación y la concomitante formación de los huecos procede de manera eficiente, lo que mejora notablemente la resistencia al golpe de uña. La relación es preferiblemente 1,5 o mayor, más preferiblemente 2,0 o mayor, aún más preferiblemente 4,0 o mayor, y lo más preferiblemente 6,0 o más. Aunque no se define ningún límite superior en particular, el límite superior preferible a la vista de consideraciones operativas es de hasta 10,0.

Aunque el método de medición de las concentraciones de los elementos individuales en los óxidos que se usa para definir la presente invención no está particularmente limitado, es necesario especificar las concentraciones de los óxidos individuales. Además, como se verá más adelante, es necesario definir la variación de la concentración en un único óxido, por lo que es conveniente usar, por ejemplo, un analizador de rayos X de energía-dispersiva (EDXA, por sus siglas en inglés).

Aunque es suficiente un método de medición ordinario, la necesidad de determinar la concentración en regiones microscópicas hace necesario ser especialmente cuidadoso en reducir adecuadamente el diámetro del haz de electrones y en otros aspectos relacionados. Además, sólo es necesario conocer el valor relativo de la concentración del Nb y no se requiere la determinación del valor absoluto. Cuando se emplea un EDXA, se puede usar la relación de los picos de detección. Es necesario tener cuidado en relación con el hecho de que la relación entre las partes de alta concentración y las partes de baja concentración tiende a aumentar a medida que se hace más pequeño el tamaño de la región de la medición. El extremo estaría donde se mide la concentración para regiones del tamaño de átomos individuales, en cuyo caso es concebible que una parte de alta concentración tendría una concentración del 100 % y una parte de baja concentración tendría una concentración del 0 %. En esta invención, se usan valores medios para regiones de alrededor 0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$ , con la consideración al área de radiación del haz de electrones de TEM (por sus siglas en inglés) y SEM (por sus siglas en inglés) que los inventores usan habitualmente. Hablando de forma precisa, se obtiene información para una región más amplia que el diámetro establecido del haz de electrones debido a que el haz de electrones se propaga dentro del objeto irradiado. En esta invención, es posible usar un valor obtenido mediante el establecimiento de un diámetro del haz de electrones igual al diámetro de la región en mente o escanear una región algo más pequeña con el haz de electrones y usar el valor medio de la misma.

No está claro por qué la resistencia al golpe de uña en particular, es decir, la capacidad inhibidora de la penetración del hidrógeno, mejora de esta forma cuando están presentes diferencias de concentración en la concentración de los óxidos, pero se cree que la razón es como se expone a continuación. Como se verá más adelante, se cree que los óxidos compuestos dispersos en el acero de la invención provienen de óxidos compuestos que originalmente eran unitarios. En otras palabras, se cree que los óxidos que eran grandes y unitarios cuando se colaba el acero que seguía al control de la composición se alargaron, fracturaron y finalmente se dispersaron. El alargamiento y la fractura tienen lugar principalmente en el proceso de laminación, alargándose principalmente los óxidos durante la

laminación en caliente y fracturándose principalmente durante la laminación en frío. Cuando están presentes las diferencias en la composición en los óxidos durante este proceso, diferirá el grado de alargamiento en diferentes regiones, haciendo complicada la forma de los óxidos, de lo que se puede prever que la fractura se produce preferiblemente en regiones estrechas (finas) y, por otra parte, aquellas regiones donde la variación de la forma es grande la fractura se debe preferencialmente a la concentración del flujo de tensiones. Como resultado, las regiones que difieren en su composición se fracturan y dispersan de forma eficiente. Se cree que durante esta fractura eficiente, se forman muchos huecos que se convierten en los sitios de captura del hidrógeno en el acero necesarios para mejorar notablemente la capacidad inhibidora de la penetración del hidrógeno, es decir, la resistencia al golpe de uña, requerida por la chapa de acero para el esmaltado. Lo anterior se explicará concretamente con referencia a los dibujos.

Como se muestra en la Figura 1, cuando están presentes grandes diferencias en las concentraciones del Nb y del Mn en los óxidos, los óxidos complejos granulados 1 experimentan alargamiento 3 por la laminación en caliente 2 y se fracturan por la laminación en frío 4, mejorando así la resistencia al golpe de uña de la chapa de acero mediante la formación de manera eficiente de huecos de fractura 5 en la misma. Por otro lado, como se muestra en la Figura 2, con la mera incorporación de óxidos granulados de la manera convencional, los óxidos granulados 6 experimentan alargamiento 3 bajo la laminación en caliente 2, pero no se fracturan fácilmente por la laminación en frío 4, por lo que es imposible obtener los deseados huecos de fractura 5 como los del acero de la invención. Como se muestra en la Figura 3, en la etapa de formación de la plancha, los óxidos complejos finos 7 no sufren alargamiento 3 bajo la laminación en caliente 2 y no experimentan mucha fractura bajo la laminación en frío 4, por lo que los huecos 8 no se producen fácilmente.

Aunque las Figuras 1 y 2 muestran el caso donde la distancia entre los óxidos complejos fracturados es relativamente corta y los huecos permanecen entre los óxidos complejos, también se puede obtener el efecto de la presente invención en su totalidad, incluso cuando los huecos entre los óxidos complejos formados por el alargamiento y la fracturación causados por la laminación en caliente y la laminación en frío desaparecen porque son aplastados por la laminación en los mismos procesos de laminación en caliente y de laminación en frío. Esta situación se muestra esquemáticamente en las Figuras 4 y 5. Como se muestra en la Figura 4, en el caso del acero de la invención con grandes diferencias en las concentraciones del Nb y del Mn en los óxidos compuestos y que incorpora óxidos compuestos con gran capacidad de formación de huecos (óxidos 9 de concentración diferente), los huecos alrededor de los óxidos complejos se hacen más grandes (10 donde el espacio del hueco es grande) y más deseables para la mejora de la resistencia al golpe de uña. Otro rasgo característico es que los óxidos complejos con composiciones diferentes tienen una relación posicional relativa distintiva en la chapa de acero. Específicamente, un óxido compuesto que exhiba una alta concentración de Nb y un óxido compuesto que exhiba una baja concentración Nb se caracterizan por tener una relación de concentraciones de 1,2 o mayor y por estar situados de tal manera que una línea recta que conecta los centros de los dos óxidos se encuentra dentro en un ángulo dentro de  $\pm 10^\circ$  de la dirección de laminación y la distancia en línea recta entre los centros de los óxidos compuestos no es menor de  $0,10 \mu\text{m}$  y está dentro de  $20 \mu\text{m}$ . El ángulo mencionado anteriormente está preferiblemente dentro de  $\pm 7^\circ$  de la dirección de laminación, más preferiblemente dentro de  $\pm 5^\circ$ , y aún más preferiblemente dentro de  $\pm 3^\circ$ , de modo que los óxidos se caracterizan por estar alineados de forma lineal en la dirección de laminación. Por el contrario, como se muestra en la Figura 5, en el caso de los óxidos 11 con la misma concentración, los huecos alrededor de los óxidos son más pequeños que en el caso de los óxidos con concentraciones diferentes (12, donde el espacio del hueco es pequeño), de modo que la mejora en la resistencia al golpe de uña es pequeña.

Aunque la razón de esto no está clara, para la requerida capacidad inhibidora de la difusión del hidrógeno es importante que la chapa de acero sea capaz de prevenir la penetración del hidrógeno desde el centro en la dirección del espesor de la chapa de acero hacia la superficie de la misma, de lo que resulta que sería una desventaja para lograr el propósito de la presente invención si, por ejemplo, los óxidos compuestos deben estar alineados en la dirección del espesor de la chapa con el fin de permitir la formación de un flujo de hidrógeno a lo largo de los óxidos compuestos en la dirección del espesor de la chapa. Por lo tanto, es razonable suponer que los óxidos compuestos que caracterizan la presente invención permiten una mejora adicional de las propiedades debido a su alineación en paralelo a la superficie de la chapa de acero. No hace falta decir que no es necesario limitar la alineación a un ángulo específico con relación a la dirección de laminación como en lo anterior si se puede lograr la alineación paralela a la superficie de la chapa de acero. Sin embargo, en los métodos ordinarios de producción, es difícil, por ejemplo, hacer que los óxidos complejos se alineen en la dirección del ancho de la chapa, aunque se puede suponer que la laminación dispersa los óxidos compuestos, por lo que la presente invención define la alineación mediante el ángulo desde la dirección de laminación.

Por otra parte, los óxidos complejos objeto se caracterizan por estar situados de manera que la distancia en línea recta entre los mismos no es menor de  $0,10 \mu\text{m}$  y está dentro de  $20 \mu\text{m}$ . Fuera de este intervalo, disminuye la resistencia al golpe de uña. La distancia es preferiblemente  $0,20 \mu\text{m}$  o mayor, más preferiblemente  $0,30 \mu\text{m}$  o mayor, aún más preferiblemente  $0,40 \mu\text{m}$  o mayor, y lo más preferiblemente  $0,50 \mu\text{m}$  o mayor. La razón por qué el límite inferior de la distancia influye en el efecto de la invención no está clara, pero se cree que los óxidos complejos objeto pueden tener óxidos complejos finos u óxidos complejos con pequeñas diferencias de concentración presentes entre ellos y que la capacidad inhibidora de la permeación del hidrógeno se ve afectada por estos óxidos complejos. En otras palabras, cuando los óxidos complejos objeto están demasiado cerca, la longitud total de las cuerdas de los

5 óxidos complejos con capacidad de captura del hidrógeno se hace más corta, por lo que se forman muchos intersticios para detener el flujo de hidrógeno hacia la superficie, y cae la capacidad inhibitoria de la difusión del hidrógeno. Además, el límite superior es preferiblemente 20  $\mu\text{m}$  o menos, más preferiblemente 10  $\mu\text{m}$  o menos, aún más preferiblemente 5  $\mu\text{m}$  o menos, y lo más preferiblemente 1  $\mu\text{m}$  o menos. La razón para la definición del límite superior es que un estado en el que los óxidos complejos objeto están demasiado separados es incompatible con el pensamiento de la presente invención, que se basa en la suposición de que se alargan y fracturan los óxidos compuestos granulados originalmente unitarios. En el método ordinario de producción, los óxidos generalmente se ubican unos de otros dentro de 0,5  $\mu\text{m}$ .

10 Además, el efecto de la presente invención se exhibe incluso sin que los óxidos complejos que difieren en composición estén completamente separados. Más específicamente, es suficiente si un óxido complejo individual presente en la chapa de acero tiene una variación interna en la concentración del Nb y la relación de la concentración del Nb de la parte de alta concentración (Nb max) a la concentración del Nb de la parte de baja concentración (Nb min) es  $\text{Nb max/Nb min} \geq 1,2 \%$ . La relación es preferiblemente 1,5 o mayor, más preferiblemente 2,0 o mayor, aún más preferiblemente 2,5 o mayor, y lo más preferiblemente 3,0 o mayor. Del mismo modo, es suficiente si un óxido compuesto individual presente en la chapa de acero tiene una variación interna en la concentración del Mn y la relación de la concentración del Mn de la parte de alta concentración (Mn max) a la concentración del Mn de la parte de baja concentración (Mn min) es  $\text{Mn max/Mn min} \geq 1,2 \%$ . La relación es preferiblemente 1,5 o mayor, más preferiblemente 2,0 o mayor, aún más preferiblemente 4,0 o mayor, y lo más preferiblemente 6,0 o mayor.

20 Se cree que la razón es que si el proceso de alargamiento y de fractura de los óxidos complejos granulados, que como se explicó anteriormente eran originalmente unitarios, no los fragmenta por completo, los óxidos pueden parecer que están en un estado al menos parcialmente conectados, al menos bajo observación ordinaria. En este caso además, los óxidos complejos se vuelven extremadamente complicados en su forma, y se forman huecos de manera efectiva alrededor de ellos para actuar como sitios que capturan hidrógeno, y los defectos que se forman junto a los cambios en la capacidad para la deformación se deben principalmente a la variación en la concentración de principalmente los óxidos complejos que capturan al hidrógeno y hacen que el efecto de la presente invención sea notable.

30 La presente invención prevé hacer presentes los óxidos complejos particularmente deseables como óxidos compuestos del sistema Fe-Nb-Mn. El control óptimo de la composición y de la forma (disposición) de estos óxidos complejos es una característica de la presente invención. En concreto, las diferencias en la composición de los óxidos complejos significan diferencias en las características de los óxidos complejos, por ejemplo, en su dureza y/o ductilidad, y ejerciendo un gran efecto sobre el estado del alargamiento del óxido compuesto y sobre la fractura de los óxidos compuestos mediante la laminación en caliente y la laminación en frío, se permite el control de la forma deseable. Para los óxidos compuestos del sistema Fe-Nb-Mn es preferible que tengan un contenido total de Nb, Mn y Fe del 80 % o mayor.

40 Cuando la composición del acero y las condiciones de producción, en particular las condiciones de producción y las condiciones de calentamiento de la laminación en caliente, hacen que los óxidos compuestos incorporen numerosos elementos tales como Si, Al, V, B y similares, la situación se vuelve cada vez más complicada, por lo que el control del contenido de los elementos individuales en los óxidos compuestos se vuelve muy importante desde el punto de vista de la mejora de las propiedades de la chapa de acero. Además, si se aumenta el contenido del S, coprecipita el MnS en los óxidos compuestos y, como resultado, se amplifica el efecto de la presente invención debido a la gran diferencia entre los sulfuros y los óxidos en su propiedad de alargamiento y en su propiedad de fractura. En particular, el efecto que la interacción entre el MnS y los óxidos tiene sobre la resistencia al golpe de uña aparece de una forma más fuerte en el acero que contiene Nb que en un acero convencional, por lo que este efecto se puede considerar como una característica de los MnS, cuya precipitación se promueve usando óxidos complejos que contienen Mn y Nb como un núcleo.

A continuación, se hará una explicación sobre el método de producción de la chapa de acero para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña de la presente invención.

50 La presente invención permite la producción mediante procesos ordinarios de fabricación de acero, colada continua y fabricación de chapa de acero. Sin embargo, particularmente en el caso de impartir el óxido compuesto con la variación de la composición que es una característica distintiva para conseguir el efecto de la presente invención al máximo, es ventajoso desde el punto de vista de la productividad para llevar a cabo la adición del Mn y del Nb al acero fundido durante los procesos de fabricación de acero y de la colada mediante el procedimiento de añadir un 80 % o más de la cantidad total de Mn a añadir, dejar transcurrir 1 minuto o más, añadir un 80 % o más de la cantidad total de Nb a añadir, y realizar la colada en un plazo de 60 minutos. En el caso de añadir también V y B, que tienen efectos similares al Nb, básicamente es preferible hacer que la adición comience por el que es el desoxidante más débil, y el efecto de la presente invención se puede realizar de forma más clara llevando a cabo la adición en el orden Mn, V, Nb y B.

60 En la adición, se añade el 80 % o más de la cantidad total de la adición para cada elemento, y a continuación se añade el siguiente elemento. Esto es porque cuando la cantidad de la adición total de cada elemento es inferior al 80

% se pierde el efecto de la decisión sobre el orden de la adición. Por otra parte, a menos que un elemento dado se necesite añadir en dos puntos al tiempo, por alguna razón, se acepta añadir la cantidad total del mismo a la vez. Se debe entender, sin embargo, que con el fin de permitir el control del contenido final de los elementos individuales después de que se hayan añadido todos los elementos, se excluye una cantidad de la adición para cada elemento que es menor del 10 % de la cantidad total a añadir considerando la cantidad de adición. Preferiblemente se deja transcurrir un minuto o más entre los tiempos de adición de los elementos individuales.

El tiempo que se debe dejar transcurrir es preferiblemente 2 minutos o más y aún más preferiblemente 3 minutos o más. El acero se cuela dentro de los 60 minutos después de que se hayan añadido todos los elementos, preferiblemente dentro de 40 minutos, y aún más preferiblemente dentro de 20 minutos. El efecto de la invención es más pronunciado cuando, en la colada continua, la velocidad de enfriamiento durante la solidificación en una capa en la dirección del espesor de la plancha medida a un ¼ del espesor de la plancha no es mayor de 10°C/s, preferiblemente no mayor de 5°C/s, aún más preferiblemente no menor de 2°C/s, aún más preferiblemente no menor de 1°C/s, aún más preferiblemente no menor de 0,5°C/s, y lo más preferiblemente no mayor de 0,1°C/s. Aunque la invención no impone límite inferior particular alguno en la velocidad de enfriamiento, el límite inferior teniendo en cuenta la productividad es 0,01°C/s.

El mecanismo por el cual las anteriores condiciones de fabricación del acero afectan a las características del acero de la invención se cree que es como sigue. La variación de la composición de los óxidos compuestos del acero de la invención se produce principalmente mediante la variación termodinámica de la composición de los óxidos que tiene lugar durante la solidificación del acero fundido, y se manifiesta básicamente usando el estado de no equilibrio durante el proceso en el que las composiciones de los óxidos se acercan a un estado de equilibrio debido a los cambios en la concentración y en la temperatura del sistema. Cuando primero se añade un elemento A con una capacidad de desoxidante débil, el oxígeno en el acero forma un óxido A granulado, pero cuando a continuación se añade un elemento B con una fuerza de enlace fuerte con el oxígeno, en el óxido se sustituye el elemento A por el elemento B. Durante este proceso se forma un óxido compuesto A-B granulado. Si se añadiese primero el elemento con la capacidad desoxidante fuerte, a partir de este punto no se produciría el proceso de complejación. Es más, con la adición se formaría de manera simultánea una gran cantidad de óxido, y flotarían los óxidos y se desoxidarían, haciendo difícil dispersar los óxidos en el acero, y reduciendo así el efecto de la mejora en la resistencia al golpe de uña del producto. Siendo este el mecanismo, se requiere una cierta cantidad de tiempo entre la adición del elemento desoxidante débil y la formación de los óxidos compuestos granulados, pero si transcurre un período demasiado largo después de la adición, la composición del óxido compuesto A-B se aproxima mucho a la del óxido B en el estado de equilibrio, de modo que no sólo se disminuye el efecto del óxido compuesto, sino que los óxidos también flotan y pasan al exterior del acero fundido, por lo que se inhibe el efecto de la mejora de las características.

No hay necesidad de adoptar un programa complicado de adición y se puede lograr el propósito mediante la adición de una sola vez de la mayor parte de la cantidad total a añadir, por lo que se define como objetivo la adición del 80 % o mayor. Por supuesto, es también posible llevar a cabo el efecto de la invención de manera aún más prominente mediante la adopción de un programa complejo de adición para el control de la forma de la variación de la composición de los óxidos compuestos dividiendo la adición de cada elemento en un número de veces. La variación antes mencionada en la composición del óxido no se causa únicamente por la variación de la composición debida a la adición de los elementos y/o al transcurso del tiempo, sino que también está fuertemente relacionada con la temperatura. El control de la reacción basado en la temperatura después de la finalización de la adición del elemento en el comienzo de la solidificación es especialmente importante. En particular, cuando el acero está cambiando de líquido a sólido, la solubilidad de los elementos en el acero cambia en gran medida para no tener un efecto pequeño sobre la variación de la composición. La velocidad de enfriamiento en el punto de solidificación es por lo tanto importante para lograr en su totalidad el efecto de la invención. Si es demasiado rápida, la sustitución del elemento se vuelve insuficiente y se inhibe el efecto de la invención por la formación de óxidos finos y el elemento precipita separadamente de los óxidos compuestos granulados originales. Si el enfriamiento es demasiado gradual, se reduce el efecto de la invención debido a la homogeneización de la composición, y también se reduce la productividad. Dado que la velocidad de enfriamiento de una plancha de acero durante la colada varía con la localización en la dirección del espesor de la plancha, la velocidad de enfriamiento en una capa en la dirección del espesor de la plancha medida a ¼ del espesor de la plancha se define como el valor representativo de la presente invención. La velocidad de enfriamiento en la capa a ¼ se determina mediante cálculo de conducción de calor que generalmente se reconoce y usa en el control operativo y similar.

Si los óxidos compuestos de interés en la presente invención tienen un diámetro medio de 1,0 µm o mayor en el momento en que se completa la solidificación de la plancha colada, sorprendentemente se puede conseguir el efecto de la invención. El diámetro medio es preferiblemente 4,0 µm o mayor, más preferiblemente 10 µm o mayor, aún más preferiblemente 15 µm o mayor, y lo más preferiblemente 20 µm o mayor. Se cree que es preferible que los óxidos sean granulados a la finalización de la colada porque si son finos, los óxidos se volverán pobres en la propiedad del alargamiento en el momento del procesamiento de la plancha de acero y, además, no se producirá fácilmente la fractura. Lo que se define en la presente memoria es el diámetro medio, y la medición se lleva a cabo normalmente sobre óxidos compuestos de alrededor de un tamaño que se pueda observar con un microscopio óptico o con un microscopio electrónico de barrido de bajo aumento.

En el proceso normal de producción de chapa de acero, la laminación alarga y fractura estos óxidos compuestos en una forma preferible para la realización de las características deseadas. Se requiere cierta cantidad de trabajo para esto, de modo que el espesor de la chapa de acero colado es preferiblemente 50 mm o mayor. Desde el punto de vista de las condiciones de funcionamiento, el límite superior del espesor se establece preferiblemente a no más de 300 mm.

En el proceso de producción, el espesor se reduce a alrededor de 1 a 8 mm mediante laminación en caliente y adicionalmente a alrededor de 2 a 0,2 mm mediante laminación en frío, de manera que la deformación total expresada como la deformación logarítmica varía de 3 a 5 o más. Por otra parte, con el fin de proporcionar una buena propiedad de golpe de uña, es eficaz durante la laminación en caliente realizada a 600°C o más realizar primero la laminación bajo condiciones de 1.000°C o más y una velocidad de deformación de 1/s o mayor a una deformación total verdadera de 0,4 o mayor, y a continuación llevar a cabo la laminación bajo condiciones de 1.000°C o menos y una velocidad de deformación de 10/s o mayor a una deformación total verdadera de 0,7 o mayor. Esto se considera que es así porque permite el control del proceso de formación de los óxidos compuestos de diferente composición presentes en el acero y de los huecos que los acompañan, haciendo posible así la obtención de los óxidos compuestos y de los huecos de forma y propiedades preferidas.

Aunque no se define particularmente un límite superior para la deformación total verdadera, en vista de la limitación de la capacidad real de laminación, el límite es 100 bajo condiciones de 1.000°C o más y una velocidad de deformación de 1/s o mayor y de 150 bajo condiciones de 1.000°C o menos y una velocidad de deformación de 10/s o mayor.

Aunque no está del todo claro, a continuación se explica el mecanismo exhibido por la presente invención. Los huecos que funcionan como sitios de captura del hidrógeno se forman principalmente mediante la fractura de los óxidos complejos en el proceso de laminación en frío después de la laminación en caliente, pero en el proceso de laminación en caliente que precede, es vital el control de la forma de los óxidos complejos. Más específicamente, en el proceso de laminación en caliente, debido a que la temperatura es alta, también se ablandan los óxidos complejos, de modo que se reduce la diferencia de la dureza con respecto a la fase matriz, es decir, del hierro. En el intervalo de temperaturas de aproximadamente 1.000°C o más, la laminación casi no provoca la fractura de los óxidos complejos, y los óxidos complejos únicamente se alargan. Además, cuando la temperatura es inferior a 1.000°C y es aproximadamente 900°C o menos, los óxidos complejos se vuelven difíciles de alargar, pero sin fractura pronunciada tal como ocurre en la laminación en frío, y sólo se produce un agrietamiento local en el grado de ocurrencia de pequeñas grietas. Con el fin de obtener tales óxidos compuestos alargados adecuadamente y formados simultáneamente con pequeñas grietas antes de la laminación en frío, es esencial controlar la temperatura durante la laminación en caliente, controlar la cantidad de la deformación en cada zona de temperatura, y controlar adicionalmente la velocidad de deformación a fin de dar lugar a una gran recuperación del metal base y de los óxidos compuestos deformados debido al trabajo a alta temperatura.

Si el intervalo de la temperatura del trabajo en caliente es demasiado alto, la recuperación no puede impartir suficiente deformación a los óxidos compuestos para causar la formación intensa de grietas. Si es demasiado bajo, los óxidos complejos no asumen una forma alargada, sino que se vuelven casi esféricos, con lo que así se dificulta la propagación de las grietas. Para la formación de las grietas se requieren un alargamiento adecuado y un espesor reducido. Para ello, se necesita llevar a cabo un control durante la laminación en caliente, para alargar los óxidos compuestos mediante una deformación adecuada en la zona de temperatura más alta y formar e introducir las grietas en la zona de temperatura más baja. Por otra parte, como se ha señalado antes, en el caso donde los óxidos compuestos en los que se han de formar tales grietas contienen diferencias en la capacidad de deformación debido a la presencia de diferencias en la concentración en los mismos, la forma de los óxidos compuestos se vuelve compleja para permitir la formación eficiente de huecos eficaces.

La temperatura de calentamiento de la laminación en caliente, la temperatura de bobinado, etc. se pueden fijar a los intervalos de funcionamiento normal como de costumbre. La temperatura de calentamiento de la laminación en caliente puede ser de 1.000°C o menos, pero si la laminación se lleva a cabo a 1.000°C o más para obtener el efecto completo del alargamiento de los óxidos complejos mediante la laminación en caliente, la temperatura de calentamiento debe ser de 1.050 a 1.300°C, y la temperatura de bobinado de 400 a 800°C.

La laminación en frío se lleva a cabo preferiblemente a una reducción por laminación en frío del 60 % o mayor para fracturar completamente los óxidos complejos y obtener una chapa de acero con buena capacidad de embutición profunda. En particular, cuando se requiera capacidad de embutición profunda, se prefiere una reducción por laminación en frío del 75 % o mayor.

El recocido puede ser un recocido discontinuo o un recocido en continuo. Las características de la presente invención siguen siendo las mismas. Las características de la presente invención se exhiben siempre y cuando la temperatura de recocido sea igual a o más alta que la temperatura de recristalización. Para poner de manifiesto las características de la presente invención, tales como una excelente capacidad de embutición profunda y unas buenas características para el esmaltado, es particularmente preferible el recocido en continuo. El recocido discontinuo se puede realizar principalmente de 650 a 750°C, mientras que el recocido continuo se puede realizar principalmente de 700 a 890°C.

Como se explica anteriormente, la chapa de acero controlada en su variación de la composición de los óxidos compuestos, como en la presente invención, tiene muy buena resistencia al golpe de uña no sólo en el esmaltado directo en una sola capa sino también en el esmaltado en dos capas. Además, no se producen burbujas, defectos de punto negro, etc. y se obtiene una chapa de acero para el esmaltado con una excelente adherencia del esmalte. El método de aplicación del esmalte no se limita a un esmaltado en húmedo, y también se puede usar sin problemas en el esmaltado usando un polvo seco. Por otra parte, no hay limitación alguna en aplicaciones y similares. La invención muestra sus rasgos característicos cuando se aplica a bañeras, vajillas, utensilios de cocina, materiales de construcción, paneles de aparatos eléctricos de uso doméstico, y otros productos que están dentro de esta categoría técnica de la chapa de acero para el esmaltado.

## 10 Ejemplos

La presente invención se explicará ahora en detalle en base a los ejemplos.

Planchas de colada continua con diferentes composiciones químicas se laminaron en caliente, se laminaron en frío, y se recoció bajo diversas condiciones de producción. A continuación, se laminaron reviniendo a una reducción del 1,0 % y luego se examinaron para sus características para el esmaltado. Las composiciones, las condiciones de producción, y los resultados de los exámenes se muestran en las Tablas 1 a 3. En concreto, de la Tabla 1-1 a la Tabla 1-3 se muestran las composiciones del acero, de la Tabla 2-1 a la Tabla 2-3 se muestran las condiciones de producción de las planchas procedentes de la fabricación del acero mediante colada y las condiciones de la laminación en caliente, y de la Tabla 3-1 a la Tabla 3-3 se muestran las condiciones del recocido tras la laminación en frío, los contenidos del Nb y del Mn de los óxidos en las chapas de acero obtenidas, y las propiedades para el esmaltado de las chapas de acero.

Téngase en cuenta que en las columnas "Laminación" de la Tabla 2-1 a la Tabla 2-3, A indica la deformación total verdadera impartida a 1.000°C o más y velocidad de deformación de 1/s o mayor y B indica la deformación total verdadera impartida a 1.000°C o menos y velocidad de deformación de 10/s o mayor. Además, en las columnas de "Óxidos separados" de la Tabla 3-1 a la Tabla 3-3, A, B y C muestran las posiciones relativas de los óxidos para los que se muestran las relaciones de alta concentración/baja concentración, donde A indica un ángulo de dentro de  $\pm 5^\circ$  y una distancia dentro de 0,5  $\mu\text{m}$ , B indica que no se cumple la condición A, estando el ángulo dentro de  $\pm 10^\circ$  y la distancia dentro de 20  $\mu\text{m}$ , y C indica que no se cumple la condición B. "Óxidos" en la presente memoria significa óxidos compuestos formados de Fe, Si, Mn, Al, Nb, V, B y similares que se han combinado y consolidado. "Óxidos separados" significa cualesquiera dos óxidos complejos que no están en contacto entre sí. "Mismo óxido" significa cualquier óxido único que no está separado. En la columna "Resistencia a la Burbuja/Defecto Punto Negro" en las "Características para el esmaltado", A significa Excepcionalmente excelente, B significa Excelente, C significa Mala, D significa Marginalmente inferior, E significa Problemática, y en la columna "Resistencia al golpe de uña", A significa Excepcionalmente excelente, B significa Excelente, C significa Marginalmente excelente, D significa Mala y E significa Problemática.

En los Ejemplos, los aceros que pretendían tener la misma composición llegan a tener composiciones ligeramente diferentes como resultado de un estudio realizado sobre el efecto de las condiciones de adición de los elementos durante la fabricación del acero. Estos aceros, sin embargo, eran comparables en características a los aceros que tenían composiciones idénticas. Los aceros considerados que tenían composiciones idénticas se designaron con la misma letra del alfabeto. Los aceros designados con la misma letra se enumeraron consecutivamente y se examinaron para el efecto de las condiciones de producción.

El esmaltado se realizó mediante el método de revestimiento electrostático de polvo para revestir en seco una subcapa de esmaltado a 100  $\mu\text{m}$  y un capa superior de esmaltado a 100  $\mu\text{m}$ , y cocción a 850°C durante 3 minutos en una atmósfera con un punto de rocío de 60°C.

La chapa cocida se colocó en un baño de temperatura constante a 160°C durante 10 horas para llevar a cabo una prueba acelerada de golpe de uña, después de la misma se observó visualmente la aparición del golpe de uña y se evaluó en una escala de cinco puntos de la A a la E, con la A definida como la Mejor, D como Mala, y E como Pobre.

Las características de la superficie, es decir, las burbujas y los defectos de punto negro, se examinaron visualmente y se evaluaron en una escala de cinco puntos de la A a la E, con la A definida como la Mejor, C como Mala y E como la Peor.

Dado que no se mostró diferencia en la adherencia del esmalte por el método de ensayo de adherencia P.E.I. (por sus siglas en inglés) usado normalmente (norma ASTM C313-59), la evaluación se llevó a cabo dejando caer un peso esférico de 2 kg desde 1 metro de altura, midiendo el estado de la peladura del esmalte en la parte deformada con sondas de contacto 169, y determinando la relación de las áreas de las partes sin pelar.

Como es claro a partir de los resultados mostrados en las Tablas 1 a 3, las chapas de acero que satisfacían las composiciones y los intervalos de los contenidos definidos por la presente invención eran chapas de acero para el esmaltado que eran extraordinariamente excelentes en propiedades para el esmaltado, particularmente en la resistencia al golpe de uña. Es de particular interés que cuando se controlaban las diferencias de concentración de los óxidos compuestos bajo el control de un método de producción en el que el orden de adición era Mn  $\rightarrow$  Nb y

5 primero se añadía el 80 % o más de la cantidad total del Mn, se dejaban pasar 1 minuto o más, se añadía el 80 % o más de la cantidad total de Nb y se llevaba a cabo la colada continua en un plazo de 60 minutos (Ejemplos designados por el código del acero: a1 a a4, b1 a b6, c1, c2, d1, d3, e1, f1, g1, h1, i1, j1, k1 y l1), el efecto de la mejora en las propiedades del esmaltado resultaba más evidente, como se puede ver en la Tabla 3-1 y en la Tabla 3-2.

10 Por otra parte, las chapas de acero que satisfacían las composiciones y los intervalos de los contenidos definidos por la presente invención exhibían excelentes propiedades para el esmaltado, incluso cuando no se llevaba a cabo control particular alguno del método de producción o control de las diferencias de la concentración de los óxidos compuestos, aunque sus propiedades para el esmaltado eran inferiores a las mencionadas anteriormente. Ejemplos de los mismos son (designados por el código del acero) a5 a a7, b7, b8, c3, c4, d2 y d4 a d7.

15 Por el contrario, como se indica en la Tabla 1-3, Tabla 2-3 y Tabla 3-3, las propiedades para el esmaltado eran inferiores en los Ejemplos Comparativos (designados por el código del acero) l2 con alto contenido de Ni, m1 y m2 con alto contenido de Cu, n1 y n2 con alto contenido de B, o1, o2, p1 y p2 con alto contenido de Nb, y q2, r1 y r2 con alto contenido de Al. Como se indica en la Tabla 2-3, todos estos ejemplos estaban controlados en su diferencia de concentración de los óxidos compuestos según los aspectos descritos del método de producción, incluyendo el orden de adición del Mn y del Nb. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 3-3, l2, m1, m2, n1 y n2, todos tenían altos contenidos de Ni, Cu o B, todos eran algo inferiores en características, pero aún usables en productos esmaltados. Por otro lado, o1, o2, p1, p2, q1, q2, r1 y r2, todos tenían un alto contenido de Nb o Al, y todos fallaban en cumplir con el estándar de la propiedad para el esmaltado.

20 Los resultados del Ejemplo anterior demuestran que las chapas de acero para el esmaltado de la presente invención son excelentes en resistencia al golpe de uña, en resistencia a los defectos de burbuja/punto negro y adherencia del esmalte, y por lo tanto satisfacen todas las propiedades para el esmaltado requeridas por una chapa de acero para el esmaltado. Debido a la notable mejora en la resistencia al golpe de uña y a la cuantiosa disminución en la relación de rechazo en el proceso de producción de productos para esmalte, la importancia industrial es particularmente  
25 grande.

Tabla 1-1

Código del acero	Composición (% en peso)													
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	V	B	O	Cu	Otros elementos	
a1	0,0015	0,005	0,38	0,005	0,032	0,0015	0,0025	0,056	-	-	0,022	-	-	
a2	0,0015	0,005	0,38	0,005	0,032	0,0015	0,0025	0,056	-	-	0,022	-	-	
a3	0,0014	0,005	0,38	0,005	0,030	0,0012	0,0024	0,056	-	-	0,023	-	-	
a4	0,0016	0,005	0,38	0,005	0,029	0,0012	0,0027	0,056	-	-	0,023	-	-	
a5	0,0015	0,005	0,38	0,006	0,030	0,0017	0,0025	0,055	-	-	0,020	-	-	
a6	0,0015	0,005	0,37	0,009	0,030	0,0020	0,0025	0,059	-	-	0,020	-	-	
a7	0,0015	0,005	0,37	0,009	0,030	0,0020	0,0025	0,059	-	-	0,020	-	-	
b1	0,0007	0,002	0,25	0,007	0,0005	0,0027	0,0017	0,082	-	-	0,040	0,004	-	
b2	0,0006	0,004	0,25	0,007	0,0009	0,0025	0,0016	0,087	-	-	0,033	0,005	-	
b3	0,0008	0,002	0,25	0,008	0,0008	0,0025	0,0020	0,085	-	-	0,033	0,005	-	
b4	0,0006	0,002	0,25	0,007	0,0006	0,0025	0,0016	0,082	-	-	0,036	0,002	-	
b5	0,0007	0,003	0,25	0,007	0,0005	0,0030	0,0016	0,082	-	-	0,033	0,003	-	
b6	0,0007	0,003	0,25	0,007	0,0005	0,0030	0,0016	0,082	-	-	0,033	0,003	-	
b7	0,0008	0,003	0,30	0,007	0,0010	0,0035	0,0022	0,077	-	-	0,025	0,003	-	
b8	0,0008	0,003	0,30	0,007	0,0010	0,0035	0,0022	0,077	-	-	0,025	0,003	-	
c1	0,0009	0,035	0,56	0,003	0,058	0,0037	0,0007	0,145	-	0,0015	0,014	-	-	
c2	0,0009	0,035	0,56	0,003	0,058	0,0037	0,0007	0,145	-	0,0015	0,014	-	-	
c3	0,0009	0,035	0,56	0,003	0,058	0,0037	0,0007	0,145	-	0,0015	0,014	-	-	
c4	0,0010	0,035	0,57	0,005	0,058	0,0048	0,0014	0,122	-	0,0013	0,012	-	-	
d1	0,0012	0,007	0,04	0,011	0,044	0,0006	0,0043	0,072	0,038	-	0,022	-	-	
d2	0,0012	0,007	0,04	0,011	0,044	0,0006	0,0043	0,072	0,038	-	0,022	-	-	



d3	0,0012	0,008	0,04	0,011	0,044	0,0009	0,0033	0,072	0,038	-	0,022	-	-
d4	0,0012	0,008	0,04	0,011	0,044	0,0009	0,0033	0,072	0,038	-	0,022	-	-
d5	0,0014	0,007	0,04	0,011	0,044	0,0006	0,0035	0,072	0,035	-	0,020	-	-
d6	0,0013	0,008	0,06	0,011	0,044	0,0010	0,0035	0,068	0,040	-	0,020	-	-
d7	0,0013	0,008	0,04	0,011	0,040	0,0007	0,0035	0,074	0,033	-	0,023	-	-

Tabla 1-2

Código del acero	Composición (% en peso)													Otros elementos
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	V	B	O	Cu		
e1	0,0019	0,013	0,31	0,021	0,021	0,0075	0,0037	0,074	-	-	0,048	0,009	-	
e2	0,0020	0,013	0,31	0,020	0,018	0,0088	0,0027	0,075	-	-	0,045	0,005	-	
f1	0,0016	0,004	0,43	0,005	0,036	0,0029	0,0020	0,061	0,048	-	0,026	-	-	
f2	0,0016	0,005	0,42	0,005	0,036	0,0029	0,0022	0,061	0,038	-	0,024	-	-	
g1	0,0010	0,005	0,28	0,008	0,033	0,0025	0,0024	0,086	-	-	0,037	0,022	Cr: 0,011 Ni: 0,023	
h1	0,0024	0,024	0,88	0,004	0,026	0,0018	0,0020	0,212	0,011	-	0,062	-	Sn: 0,008 Ca: 0,005 Sb: 0,004	
i1	0,0004	0,003	0,26	0,026	0,016	0,0011	0,0022	0,106	-	0,0009	0,019	0,033	La: 0,056 Ce: 0,022	
j1	0,0072	0,005	0,15	0,004	0,036	0,0011	0,0014	0,113	-	-	0,043	-	Mo: 0,029 W: 0,007 Ta: 0,005	
k1	0,0029	0,003	0,13	0,010	0,041	0,0029	0,0014	0,122	-	-	0,033	-	Ti: 0,012	
l1	0,0026	0,004	0,22	0,005	0,008	0,0022	0,0020	0,078	-	-	0,044	-	Ni: 0,035 Mg: 0,006	

Tabla 1-3

Código del acero	Composición (% en peso)													Otros elementos
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	V	B	O	Cu		
l2	0,0028	0,004	0,22	0,005	0,008	0,0018	0,0021	0,080	-	-	0,040	-	Ni: 0,23 Mg: 0,011	
m1	0,0012	0,013	0,30	0,005	0,022	0,0011	0,0021	0,088	-	-	0,035	0,250	As: 0,001 Se: 0,002	
m2	0,0012	0,010	0,30	0,005	0,022	0,0011	0,0021	0,086	-	-	0,028	0,850	As: 0,001 Se: 0,002	
n1	0,0022	0,004	0,28	0,013	0,035	0,0011	0,0028	0,091	0,025	0,0035	0,015	-		
n2	0,0025	0,004	0,28	0,014	0,035	0,0011	0,0028	0,091	0,025	0,0035	0,014	-	Ni: 0,046	
o1	0,0009	0,014	0,45	0,008	0,022	0,0033	0,0030	0,045	0,033	-	0,020	-		
o2	0,0009	0,014	0,43	0,008	0,022	0,0033	0,0030	0,039	0,031	-	0,015	-		
p1	0,0024	0,004	0,21	0,005	0,025	0,0035	0,0009	0,033	0,045	-	0,048	0,024		
p2	0,0024	0,004	0,20	0,005	0,024	0,0035	0,0010	0,030	0,045	-	0,033	0,024		
q1	0,0012	0,014	0,35	0,008	0,041	0,0460	0,0024	-	-	-	0,008	0,031	Ti: 0,058	
q2	0,0012	0,014	0,35	0,008	0,041	0,0460	0,0024	-	-	-	0,008	0,031	Ti: 0,058	
r1	0,0014	0,008	0,25	0,006	0,007	0,0110	0,0023	-	-	0,0016	0,038	-		
r2	0,0014	0,008	0,25	0,006	0,007	0,0110	0,0023	-	-	0,0016	0,038	-		

Tabla 2-1

Código del acero	Fabricación de acero (Colada)					Plancha		Laminación en caliente					
	Orden de adición Mn, Nb	Cantidad inicial de adición		Intervalo de adición (min)	Tiempo después de la adición (min)	Enfriamiento en la solidificación (°C/s)	Espesor (mm)	Diámetro del óxido (µm)	Calentamiento de la plancha (°C)	Laminación		Temp. acabado (°C)	Temp. enfriamiento (°C)
		Mn	Nb							A	B		
a1	Mn → Nb	100	100	10	5	1,0	250	100	1.200	1,7	1,6	880	660
a2	Mn → Nb	100	100	10	10	0,5	250	60	1.200	1,7	1,6	880	660
a3	Mn → Nb	100	100	10	10	1,0	250	60	1.200	1,7	1,6	880	660
a4	Mn → Nb	100	100	1	10	1,0	250	10	1.200	1,7	1,6	880	660
a5	Simultánea	100	100	-	10	1,0	250	5	1.200	1,7	1,6	880	660
a6	Nb → Mn	100	100	10	5	1,0	250	30	1.200	1,7	1,6	880	660
a7	Nb → Mn	100	100	1	10	0,5	250	15	1.200	1,7	1,6	880	660
b1	Mn → Nb	90	90	60	30	2,0	200	180	1.100	0,9	2,3	920	740
b2	Mn → Nb	90	90	30	30	2,0	200	120	1.100	0,9	2,3	920	740
b3	Mn → Nb	90	90	15	30	2,0	200	50	1.100	0,9	2,3	920	740
b4	Mn → Nb	90	90	5	30	2,0	200	20	1.100	0,9	2,3	920	740
b5	Mn → Nb	90	90	3	30	2,0	200	5	1.100	0,9	2,3	920	740
b6	Mn → Nb	90	90	3	30	0,2	200	2	1.100	0,9	2,3	920	740
b7	Nb → Mn	90	90	20	5	2,0	200	20	1.100	0,9	2,3	920	740
b8	Nb → Mn	90	90	3	30	2,0	200	2	1.100	0,9	2,3	920	740
c1	Mn → Nb	70	100	30	20	5,0	100	50	1.150	0,6	1,9	850	750
c2	Mn → Nb	70	100	30	50	5,0	100	20	1.150	0,6	1,9	850	750
c3	Mn → Nb	70	100	30	90	5,0	100	50	1.150	0,6	1,9	850	750
c4	Simultánea	70	100	-	20	5,0	100	5	1.150	0,6	1,9	850	750

d1	Mn → Nb	100	100	20	60	1,0	200	90	1.250	1,3	2,8	940	700
d2	Mn → Nb	100	100	20	120	1,0	200	40	1.250	1,3	2,8	940	700
d3	Mn → Nb	100	100	5	60	1,0	200	20	1.250	1,3	2,8	940	700
d4	Mn → Nb	100	100	5	120	1,0	200	40	1.250	1,3	2,8	940	700
d5	Simultánea	100	100	-	60	1,0	200	5	1.250	1,3	2,8	940	700
d6	Nb → Mn	100	100	20	10	1,0	200	2	1.250	1,3	2,8	940	700
d7	Nb → Mn	100	100	5	10	1,0	200	20	1.250	1,3	2,8	940	700

A: 1.000°C o más y deformación total verdadera impartida a una velocidad de deformación de 1/s o mayor

B: 1.000°C o menos y deformación total verdadera impartida a una velocidad de deformación de 10/s o mayor

Tabla 2-2

Código del acero	Fabricación de acero (Colada)						Plancha				Laminación en caliente			
	Orden de adición Mn, Nb	Cantidad inicial de adición		Intervalo de adición (min)	Tiempo después de la adición (min)	Enfriamiento en la solidificación (°C/s)	Espesor (mm)	Diámetro del óxido (µm)	Calentamiento de la plancha (°C)	Laminación		Temp. acabado (°C)	Temp. enfriamiento (°C)	
		Mn	Nb							A	B			
e1	Mn → Nb	80	80	20	5	0,3	250	40	1.050	1,8	1,0	960	780	
e2	Nb → Mn	80	80	20	5	0,3	250	1	1.050	1,8	1,0	960	780	
f1	Mn → Nb	100	100	5	30	15	50	30	1.150	0,3	1,8	900	670	
f2	Nb → Mn	100	100	5	30	15	50	5	1.150	0,3	1,8	900	670	
g1	Mn → Nb	100	100	1	20	0,1	300	20	1.100	2,4	1,6	840	710	
h1	Mn → Nb	50	90	1	40	0,5	250	30	1.100	1,0	3,2	800	590	
i1	Mn → Nb	100	100	60	40	2,0	250	10	1.000	-	1,3	900	740	
j1	Mn → Nb	80	80	10	30	0,5	200	20	1.100	1,2	0,5	820	600	
k1	Mn → Nb	100	100	10	30	1,0	200	40	1.050	0,4	1,4	870	730	
l1	Mn → Nb	90	90	10	10	1,0	200	20	1.150	1,6	2,3	890	700	

A: 1.000°C o más y deformación total verdadera impartida a una velocidad de deformación de 1/s o mayor

B: 1.000°C o menos y deformación total verdadera impartida a una velocidad de deformación de 10/s o mayor

Tabla 2-3

Código del acero	Fabricación de acero (Colada)						Plancha				Laminación en caliente			
	Orden de adición Mn, Nb	Cantidad inicial de adición		Intervalo de adición (min)	Tiempo después de la adición (min)	Enfriamiento en la solidificación (°C/s)	Espesor (mm)	Diámetro del óxido (µm)	Calentamiento de la plancha (°C)	Laminación		Temp. acabado (°C)	Temp. enfriamiento (°C)	
		Mn	Nb							A	B			
l2	Mn → Nb	90	90	10	10	1,0	200	5	1.150	1,6	2,3	890	700	
m1	Mn → Nb	90	90	10	10	1,0	250	30	1.150	1,0	1,6	920	700	
m2	Mn → Nb	90	90	10	10	1,0	250	30	1.150	1,0	1,6	920	700	
n1	Mn → Nb	90	90	10	10	1,0	200	20	1.150	1,6	2,3	890	700	
n2	Mn → Nb	90	90	10	10	1,0	200	5	1.150	1,6	2,3	890	700	
o1	Mn → Nb	90	90	10	10	0,5	250	10	1.150	1,0	1,6	900	730	
o2	Simultánea	90	90	-	30	0,5	250	10	1.150	1,0	1,6	900	730	
p1	Mn → Nb	90	90	10	20	1,0	200	70	1.150	1,6	2,3	890	700	
p2	Simultánea	90	90	-	60	1,0	200	20	1.150	1,6	2,3	890	700	
q1	-	100	-	-	10	0,5	250	10	1.150	1,0	1,6	920	730	
q2	-	100	-	-	30	0,5	250	10	1.150	1,0	1,6	920	730	
r1	-	100	-	-	40	1,0	250	30	1.100	1,5	1,2	900	700	
r2	-	100	-	-	40	10	100	2	1.100	0,7	1,2	860	680	

A: 1.000°C o más y deformación total verdadera impartida a una velocidad de deformación de 1/s o mayor

B: 1.000°C o menos y deformación total verdadera impartida a una velocidad de deformación de 10/s o mayor

Tabla 3-1

Código de acero	Laminación en frío		Recocido		Relación max. (óxidos separados)		Distribución de óxidos separados		Relación max (en el mismo óxido)		Propiedades para el esmaltado			Nota
	Reducción (%)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Nb	Mn	Nb	Mn	Nb	Mn	Resistencia Burbuja / Punto negro	Adhesión %	Resistencia al golpe de uña	
a1	73	890	890	2	4,3	2,2	A	A	2,5	2,0	A	100	A	Invención
a2	73	890	890	2	1,5	1,8	B	B	1,1	1,5	A	90	A	
a3	73	890	890	2	2,2	2,0	A	A	2,2	1,4	A	95	A	
a4	73	890	890	2	1,8	2,1	A	A	1,6	1,4	A	90	A	
a5	73	890	890	2	1,1	1,2	C	C	1,1	1,2	A	85	B	
a6	73	890	890	2	1,1	1,1	C	C	1,1	1,1	B	80	C	
a7	73	890	890	2	1,1	1,0	C	C	1,0	1,0	B	75	C	
b1	80	830	830	1	1,4	1,7	C	B	1,2	1,5	A	80	B	
b2	80	830	830	1	1,9	1,7	B	B	1,5	1,3	A	90	A	
b3	80	830	830	1	3,5	2,7	A	A	1,4	2,0	A	100	A	
b4	80	830	830	1	8,5	5,7	A	A	2,5	4,0	A	100	A	
b5	80	830	830	1	2,5	4,0	A	A	1,2	2,5	B	90	B	
b6	80	830	830	1	1,5	1,6	A	B	1,5	1,4	B	75	B	
b7	80	830	830	1	1,0	1,1	C	B	1,0	1,1	B	80	D	
b8	80	830	830	1	1,0	1,0	C	C	1,0	1,0	C	75	C	
c1	88	850	850	0,5	> 10	5,2	A	A	5,9	3,1	B	75	B	
c2	88	850	850	0,5	7,1	7,3	A	A	4,4	4,4	A	80	B	
c3	88	850	850	0,5	2,2	3,0	B	A	2,0	1,6	A	85	C	



c4	88	850	0,5	1,3	1,5	C	B	1,3	1,2	B	75	C
d1	80	750	1	3,1	4,1	B	A	2,0	1,7	C	90	B
d2	80	750	1	2,4	2,1	A	B	1,4	1,9	C	90	C
d3	80	750	1	1,8	1,6	A	A	1,5	1,4	B	85	B
d4	80	750	1	1,4	1,6	A	A	1,4	1,6	C	80	C
d5	80	750	1	1,2	1,1	B	C	1,2	1,1	C	75	C
d6	80	750	1	1,0	1,1	C	C	1,0	1,1	B	75	D
d7	80	750	1	1,1	1,1	C	A	1,1	1,1	C	75	C

- Distribución de óxidos separados

Para el óxido que muestra alta concentración/baja concentración, la posición relativa de:

A: dentro de  $\pm 5^\circ$  y distancia dentro de 0,5  $\mu\text{m}$

B: La condición A no se cumple, estando el ángulo dentro de  $\pm 10^\circ$  y la distancia dentro de 20  $\mu\text{m}$

C: La condición B no se cumple

- Resistencia a la Burbuja/Punto negro

A: Extraordinariamente excelente, B: Excelente, C: Mala, D: Ligeramente inferior, E: Problemática

- Resistencia al golpe de uña

A: Extraordinariamente excelente, B: Excelente, C: Ligeramente excelente, D: Mala, E: Problemática

Tabla 3-2

Código del acero	Laminación en frío		Recocido		Relación max. (óxidos separados)		Distribución de óxidos separados		Relación max. (en el mismo óxido)		Propiedades para el esmaltado			Nota
	Reducción (%)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Nb	Mn	Nb	Mn	Nb	Mn	Resistencia Burbuja / Punto negro	Adhesión %	Resistencia al golpe de uña	
e1	93	870	870	1	2,5	2,0	B	A	2,2	1,8	A	100	A	Invención
e2	93	870	870	1	1,1	1,3	C	B	1,1	1,2	B	75	C	
f1	75	800	800	1	4,0	3,5	A	A	1,5	2,8	C	95	B	
f2	75	800	800	1	1,3	1,4	B	B	1,2	1,3	C	85	C	
g1	80	830	830	1	>10	2,5	A	B	3,6	1,5	A	80	B	
h1	77	900	900	1	2,3	1,4	A	C	2,0	1,4	B	75	A	
i1	80	780	780	1	>10	2,4	B	A	3,0	1,5	C	80	B	
j1	87	830	830	1	>10	3,0	A	B	6,1	2,1	A	90	B	
k1	85	770	770	1	5,0	1,9	A	B	1,4	1,1	B	80	C	
l1	80	800	800	1	2,2	1,6	A	B	2,1	1,4	B	80	B	

- Distribución de óxidos separados

Para el óxido que muestra alta concentración/baja concentración, la posición relativa de:

A: dentro de ± 5° y distancia dentro de 0,5 µm

B: La condición A no se cumple, estando el ángulo dentro de ± 10° y la distancia dentro de 20 µm

C: La condición B no se cumple

- Resistencia a la Burbuja/Punto negro

A: Extraordinariamente excelente, B: Excelente, C: Mala, D: Ligeramente inferior, E: Problemática

- Resistencia al golpe de uña

A: Extraordinariamente excelente, B: Excelente, C: Ligeramente excelente, D: Mala, E: Problemática

Tabla 3-3

Código del acero	Laminación en frío		Recocido		Relación max. (óxidos separados)		Distribución de óxidos separados		Relación max. (en el mismo óxido)		Propiedades para el esmaltado			Nota
	Reducción (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Nb	Mn	Nb	Mn	Nb	Mn	Nb	Mn	Resistencia Burbuja / Punto negro	Adhesión %	
l2	80	800	1	1,4	1,1	B	B	1,4	1,1	C	85	C		
m1	87	840	1	3,3	2,1	B	B	3,0	1,9	B	70	C		
m2	87	840	1	2,4	2,5	B	B	2,2	2,0	C	70	C		
n1	80	* 880	1	2,0	1,4	A	B	2,0	1,3	B	80	C		
n2	80	* 880	1	1,3	1,3	B	C	1,3	1,3	C	75	B		
o1	87	850	1	3,0	1,2	C	B	2,5	1,1	C	70	D		
o2	87	850	1	1,3	1,7	C	B	1,1	1,6	D	70	D		
p1	80	830	1	2,6	1,4	B	C	2,3	1,4	C	70	D		
p2	80	830	1	1,4	1,1	C	C	1,2	1,1	D	75	D		
q1	87	850	1	-	2,0	-	B	-	2,0	E	65	E		
q2	87	850	1	-	2,6	-	B	-	1,9	E	70	E		
r1	80	780	1	-	1,3	-	C	-	1,1	C	80	D		
r2	80	780	1	-	1,1	-	C	-	1,1	C	75	D		

- Distribución de óxidos separados

Para el óxido que muestra alta concentración/baja concentración, la posición relativa de:

A: dentro de  $\pm 5^\circ$  y distancia dentro de 0,5  $\mu\text{m}$

B: La condición A no se cumple, estando el ángulo dentro de  $\pm 10^\circ$  y la distancia dentro de 20  $\mu\text{m}$

C: La condición B no se cumple

- Resistencia a la Burbuja/Punto negro

A: Extraordinariamente excelente, B: Excelente, C: Mala, D: Ligeramente inferior, E: Problemática

- Resistencia al golpe de uña

A: Extraordinariamente excelente, B: Excelente, C: Ligeramente excelente, D: Mala, E: Problemática

**Aplicabilidad a la industria**

5 La chapa de acero para el esmaltado de la presente invención es una chapa de acero para el esmaltado sin envejecimiento con excelentes características de resistencia al golpe de uña que es adecuada para el esmaltado en una sola capa. La chapa de acero para el esmaltado de la presente invención es una chapa de acero aumentada en su capacidad de captura de hidrógeno mediante el control de la variación de la composición de los óxidos compuestos con el fin de mejorar el rendimiento de la formación de huecos en la chapa de acero. La chapa de acero de la invención tiene una extraordinariamente buena resistencia al golpe de uña no sólo en el esmaltado directo en una sola capa, sino también en el esmaltado en dos capas. Por otra parte, la chapa de acero para el esmaltado de la invención no es susceptible a la aparición de burbujas y/o defectos de punto negro y es excelente en la adhesión del esmalte. La compatibilidad con los métodos de esmaltado incluye su uso sin problemas no sólo con el esmaltado en húmedo, sino también con el esmaltado que usa un polvo seco. La chapa de acero para el esmaltado de la invención no está sujeta a limitación alguna en cuanto a la aplicación y exhibe sus rasgos característicos cuando se aplica a bañeras, vajillas, utensilios de cocina, materiales de construcción, paneles de aparatos eléctricos de uso doméstico, y a otros productos que están dentro de la categoría técnica de chapa de acero para el esmaltado.

15

## REIVINDICACIONES

1. Una chapa de acero para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña caracterizada porque comprende, en % en peso,
- C: 0,0003 % a 0,010 %,
   
5 Si: 0,001 % a 0,100 %,
   
Mn: 0,03 % a 1,30 %,
   
Al: 0,0002 % a 0,010 %,
   
N: 0,0055 % o menos,
   
P: 0,035 % o menos,
   
10 S: 0,08 % o menos,
   
O: 0,005 % a 0,085 %,
   
Nb: más del 0,055 % a no más del 0,250 %, y
   
además comprende opcionalmente, en % en peso, uno o dos o más de
   
B: 0,0003 a 0,0030 %,
   
15 V: 0,003 a 0,15 %,
   
Ni: 0,0001 a 0,05 %,
   
Ti: 0,0001 a 0,05 %,
   
Cu: 0,0001 a 0,05 %,
   
Cr: 0,0001 a 0,05 %,
   
20 uno o más de Ta, W, Mo, La, Ce, Ca y Mg en un total del 1,0 % o menos, y
   
uno o más de As, Se, Sn y Sb en un total del 1,0 % o menos, y
   
el resto Fe e impurezas inevitables.
2. La chapa de acero para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en la reivindicación 1, caracterizada porque un óxido compuesto del sistema Fe-Nb-Mn está presente en la chapa de
   
25 acero, una distribución de concentraciones del Nb en % en peso está presente en el óxido compuesto, y la relación de la concentración del Nb en % en peso de una parte de alta concentración (Nb % max) a la concentración del Nb en % en peso de una parte de baja concentración (%min Nb) es  $\% \text{max Nb} / \% \text{min Nb} \geq 1,2$ .
3. La chapa de acero para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en la reivindicación 2, caracterizada porque otro óxido compuesto del sistema Fe-Nb-Mn con una concentración del Nb en
   
30 % en peso de no menos de 1,2 veces o no más de 1/1,2 veces la concentración del Nb en % en masa de dicho óxido compuesto está presente en la chapa de acero, siendo la distancia en línea recta entre los centros de los dos óxidos compuestos no menor de 0,10  $\mu\text{m}$  y dentro de 20  $\mu\text{m}$ , y una línea recta que conecta los centros de los dos óxidos se encuentra en un ángulo dentro de  $\pm 10^\circ$  de una dirección de laminación.
4. La chapa de acero para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en la reivindicación 2 ó 3, caracterizada porque un óxido compuesto del sistema Fe-Nb-Mn está presente en la chapa de
   
35 acero, la variación de la concentración del Mn en % en peso está presente en el óxido compuesto, y la relación de la concentración del Mn en % en peso de una parte de alta concentración (%max Mn) a la concentración del Mn en % en peso de una parte de baja concentración (%min Mn) es  $\% \text{máx Mn} / \% \text{min Mn} \geq 1,2$ .
5. La chapa de acero para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en la reivindicación 4, caracterizada porque otro óxido compuesto del sistema Fe-Nb-Mn con una concentración del Mn en
   
40 % en peso de no menos de 1,2 veces o no más de 1/1,2 veces la concentración del Mn en % en masa de dicho óxido compuesto está presente en la chapa de acero, siendo la distancia en línea recta entre los centros de los dos óxidos compuestos no menor de 0,10  $\mu\text{m}$  y dentro de 20  $\mu\text{m}$ , y una línea recta que conecta los centros de los dos óxidos se encuentra en un ángulo dentro de  $\pm 10^\circ$  de una dirección de laminación.

- 5 6. Un método de producción de una plancha de acero de colada continua para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña, caracterizado porque, en un proceso de fabricación y de colada continua de un acero de la composición establecida en la reivindicación 1, la adición del Mn y del Nb al acero fundido durante la fabricación del acero se lleva a cabo mediante un procedimiento de añadir el 80 % o más de la cantidad total del Mn a añadir, dejar transcurrir 1 minuto, añadir el 80 % o más de la cantidad total del Nb a añadir, y realizar la colada continua en un plazo de 60 minutos.
- 10 7. El método de producción de una plancha de acero de colada continua para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en la reivindicación 6, caracterizado porque en la colada continua, la velocidad de enfriamiento durante la solidificación en una capa en la dirección del espesor de la plancha medida a  $\frac{1}{4}$  del espesor de la plancha no es mayor de 10°C/s.
- 15 8. El método de producción de una plancha de acero de colada continua para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque el óxido compuesto del sistema Fe-Nb-Mn de un diámetro medio de 1,0  $\mu\text{m}$  o mayor se forma en la plancha de acero de colada continua, una distribución de concentraciones del Nb en % en masa está presente en el óxido compuesto, y la relación de la concentración del Nb en % en peso de una parte de alta concentración (%max Nb) a la concentración del Nb en % en peso de una parte de baja concentración (%min Nb) es  $\% \text{max Nb} / \% \text{min Nb} \geq 1,2$ .
- 20 9. El método de producción de una plancha de acero de colada continua para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el óxido compuesto del sistema Fe-Nb-Mn de un diámetro medio de 1,0  $\mu\text{m}$  o mayor se forma en la plancha de acero de colada continua, la variación de la concentración del Mn en % en peso está presente en el óxido compuesto, y la relación de la concentración del Mn en % en peso de una parte de alta concentración (%max Mn) a la concentración del Mn en % en peso de una parte de baja concentración (%min Mn) es  $\% \text{max Mn} / \% \text{min Mn} \geq 1,2$ .
- 25 10. El método de producción de una plancha de acero de colada continua para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña como se establece en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, caracterizado porque, cuando, tras el proceso de colada continua, una plancha de acero de colada continua de espesor de 50 mm o mayor se lamina en caliente a 600°C o más, la laminación se lleva a cabo primero bajo condiciones de 1.000°C o más y velocidad de deformación de 1/s o mayor a una deformación total verdadera de 0,4 o mayor, y luego la laminación se lleva a cabo bajo condiciones de 1.000°C o menos y velocidad de deformación de 10/s o mayor a una deformación total verdadera de 0,7 o mayor.
- 30 11. Un método de producción una chapa de acero de colada continua para el esmaltado excelente en resistencia al golpe de uña, caracterizado porque cuando, tras la fabricación y la colada continua de un acero de la composición establecida en la reivindicación 1, una plancha de acero de colada continua de un espesor de 50 mm o mayor se lamina en caliente a 600°C o más, la laminación se lleva a cabo primero bajo condiciones de 1.000°C o más y velocidad de deformación de 1/s o mayor a una deformación total verdadera de 0,4 o mayor, y luego la laminación se lleva a cabo bajo condiciones de 1.000°C o menos y velocidad de deformación de 10/s o mayor a una deformación total verdadera de 0,7 o mayor.
- 35

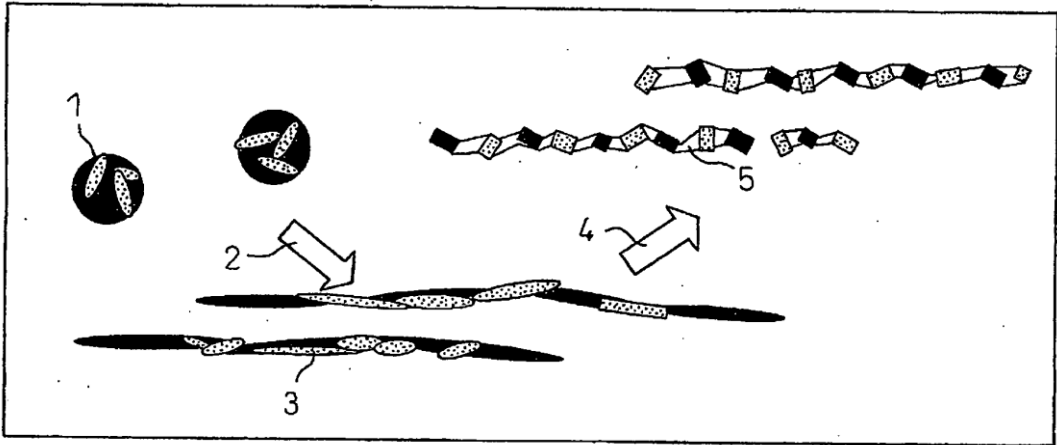


Figura 1

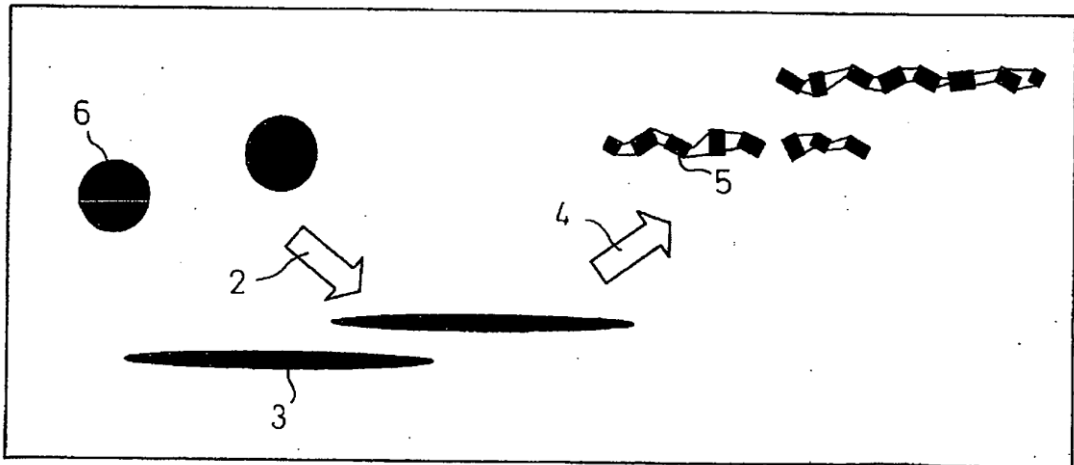


Figura 2

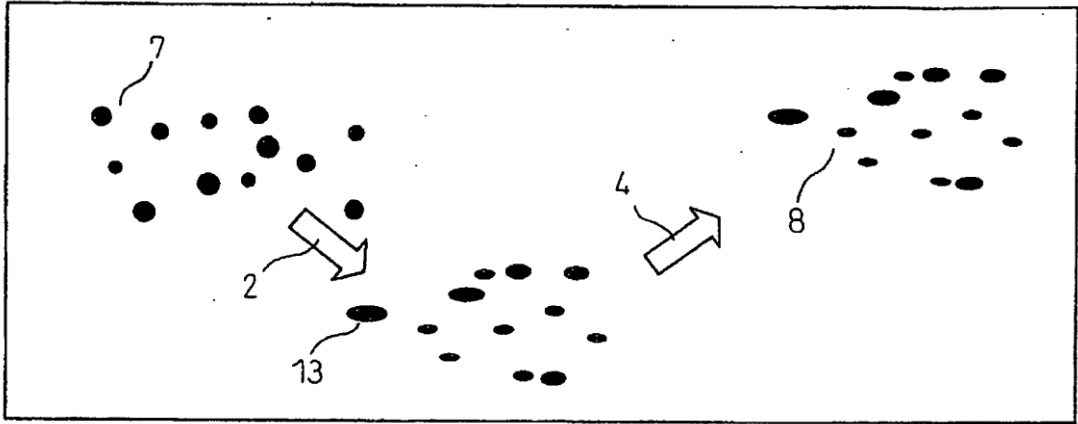


Figura 3

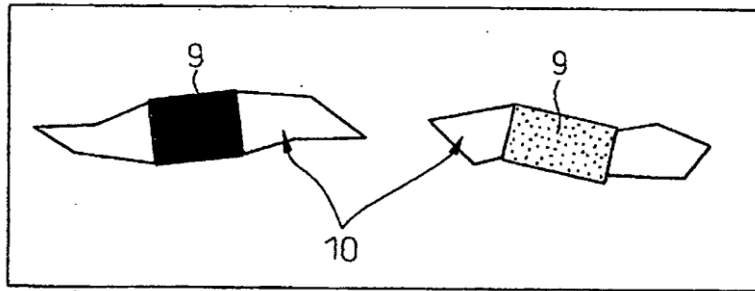


Figura 4

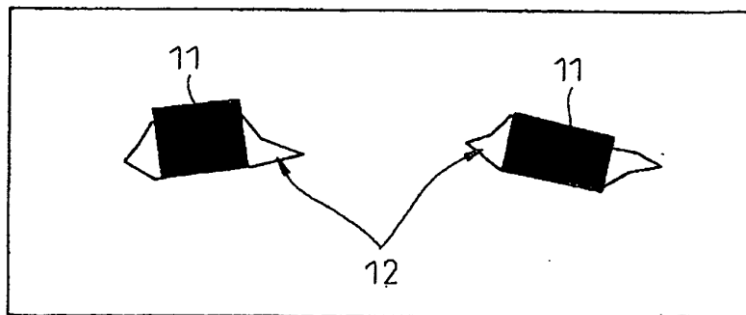


Figura 5



Explicación del símbolo

- 1.- Óxidos complejos granulados
- 2.- Laminación en caliente
- 3.- Alargamiento
- 4.- Laminación en frío
- 5.- Huecos de fractura (trampa de hidrógeno)
- 6.- Óxidos granulados
- 7.- Óxidos complejos pequeños
- 8.- Huecos (trampa de hidrógeno)
- 9.- Óxidos de concentración diferente
- 10.- Espacio de huecos grandes
- 11.- Óxidos de misma concentración
- 12.- Espacio de huecos pequeños
- 13.- Sin alargamiento