

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 198**

51 Int. Cl.:

<b>C21D 8/02</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)
<b>C21D 9/46</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/00</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/16</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2014 PCT/EP2014/057601**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14170315**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2014 E 14717774 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2986749**

54 Título: **Chapa de acero esmaltado reducido en frío, método para su producción y uso de dicho acero**

30 Prioridad:

**15.04.2013 EP 13001949**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.05.2018**

73 Titular/es:

**TATA STEEL IJMUIDEN BV (100.0%)  
Wenckebachstraat 1  
1951 JZ Velsen-Noord, NL**

72 Inventor/es:

**VAN KREVEL, JOOST WILLEM HENDRIK y  
VAN DUIJN, RONALD**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 667 198 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 esmaltado reducido en frío, método para su producción y uso de dicho acero

5 La invención se refiere a una chapa de acero con esmalte vitrificado reducido en frío. La invención también se refiere a un método para producir una chapa de acero esmaltado y al uso de dicha chapa de acero.

10 La chapa de acero esmaltado reducido en frío se usa frecuentemente para fabricar productos tales como electrodomésticos. Durante la fabricación de tales productos, el material de chapa de acero se recubre usualmente con una capa de esmalte. Es deseable entonces obtener una capa de esmalte con buena adhesión a la chapa de acero y, a lo máximo, solamente con pocos defectos visibles, como patrones de escamas. Se conoce que la resistencia a la formación de escamas se puede mejorar mediante un efecto sinérgico del contenido de boro y nitrógeno en la chapa de acero reducido en frío.

15 Tal chapa de acero esmaltado se conoce, por ejemplo, a partir de los documentos EP1233079 y EP 1336665. La chapa de acero esmaltado reducido en frío de acuerdo con el documento EP1336665 comprende (en ppm en peso a menos que se indique lo contrario)

20  $5 \leq C \leq 90$ ;

$0,10 \leq Mn \leq 0,50$  (% en peso);

$Al_{as} \leq 300$  (Al soluble en ácido);

25  $O \leq 35$ ;

$S \leq 350$ ;

$30 \leq N \leq 110$ ;

30  $B_{\min} \leq B \leq B_{\max}$ ;

en donde

35  $B_{\min} = N \times 0,80 \times 10,8/14$  y  $B_{\max} = N \times 10,8/14 + 83/6$ ;

$50 \leq P \leq 160$ ;

en combinación con

40  $Cu_{\min} \leq Cu \leq Cu_{\max}$ ;

en donde

45  $Cu_{\min} = P \times 1,00 \times 63,6/31$  y  $Cu_{\max} = P \times 2,00 \times 63,6/31$ ;

opcionalmente

50  $Si \leq 190$ ;

en cada caso, el resto es Fe e impurezas involuntarias y/o inevitables.

55 Aquí se proporciona una chapa de acero esmaltado con un mínimo de elementos de aleación que tiene propiedades de embutición profunda y/o doblado que son suficientemente buenas, que no son demasiado duros y pueden manipularse para el proceso de esmaltado de bobina a bobina, mientras que están libres de escamas. Después de aplicar y cocer el esmalte (blanco), la chapa está esencialmente libre de defectos de escamación, y la adhesión del esmalte es satisfactoria, si es necesario, mediante la aplicación de un pretratamiento superficial adecuado y/o capas de pretratamiento. Las razones para el uso de estos elementos en las cantidades especificadas se dan en el documento mencionado anteriormente.

60 Sin embargo, se ha descubierto que las chapas de acero esmaltado libres de defectos de escamación no se pueden producir para todos los calibres.

65 Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar acero esmaltado en calibres que hasta ahora no están disponibles.

## ES 2 667 198 T3

También es un objeto de la invención proporcionar un método para producir una chapa de acero para esmaltar con los calibres requeridos.

Además, es un objeto de la invención usar dicho acero esmaltado para fines específicos.

5

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una chapa de acero esmaltado reducido en frío, que comprende (en ppm en peso a menos que se indique lo contrario)

$$5 \leq C \leq 90;$$

10

$$0,10 \leq Mn \leq 0,50 \text{ (\% en peso);}$$

$$Al_{as} \leq 300 \text{ (Al soluble en ácido);}$$

15

$$O \leq 35;$$

$$S \leq 350;$$

20

$$30 \leq N \leq 110;$$

$$B_{\min} \leq B \leq B_{\max};$$

en donde

25

$$B_{\min} = N \times 0,80 \times 10,8/14 \text{ y } B_{\max} = N \times 10,8/14 + 144/6$$

$$50 \leq P \leq 160;$$

en combinación con

30

$$Cu_{\min} \leq Cu \leq Cu_{\max};$$

en donde

35

$$Cu_{\min} = P \times 1,00 \times 63,6/31 \text{ y } Cu_{\max} = P \times 2,00 \times 63,6/31;$$

y opcionalmente

40

$$Si \leq 190;$$

el resto es Fe e impurezas involuntarias y/o inevitables,  
en donde la chapa de acero ha sido recocida en continuo, y  
en donde la chapa de acero tiene un espesor entre 0,10 mm y 0,34 mm.

45

Los inventores han descubierto que pueden usarse calibres más delgados que los calibres hasta ahora posibles mediante el uso de un proceso de recocido continuo en lugar del proceso de recocido discontinuo usado hasta ahora. Ha sido una práctica común realizar el recocido por lotes del acero esmaltado duro por varios días a una temperatura entre 620 y 680 °C. Sin embargo, los calibres más delgados que 0,4 mm no pudieron usarse debido a la aparición de defectos de escamación debido a la retención insuficiente de hidrógeno. Los inventores han descubierto que el recocido continuo mejora la retención de hidrógeno del acero. El uso de un recocido continuo permite así producir chapas de acero esmaltado reducido en frío con calibres entre 0,10 y 0,34 mm.

50

Es posible producir la chapa de acero de manera que tenga un espesor entre 0,12 y 0,34 mm, preferentemente entre 0,15 mm y 0,32 mm, más preferentemente entre 0,20 mm y 0,30 mm.

55

De acuerdo con una modalidad preferida, el acero tiene una dureza máxima de 85 - 130 micro Vickers con una carga de 500 gramos. La dureza micro Vickers se mide mediante el uso de una punta de diamante que se presiona en el acero con una carga de 500 gramos. La dureza del acero es tal que el acero tiene una buena resistencia a la indentación, mientras que la conformabilidad es satisfactoria y la acumulación de tensión durante el esmaltado de bobina a bobina es mínima.

60

Preferentemente el valor para  $B_{\max} = N \times 10,8/14 + 83/6$ . Con esto, las propiedades mecánicas se optimizan particularmente para un contenido de Si relativamente alto, es decir, en el intervalo de 40 ppm por peso a 190 ppm por peso.

65

Se prefiere que  $B_{\min} = N \times 0,90 \times 10,8/14$ . Con esto, la relación atómica B/N es mayor que 0,90. Con esto, se asegura mejor que todo el nitrógeno de hecho se precipita con B.

## ES 2 667 198 T3

Se prefiere que  $B_{\min} = N \times 1.00 \times 10.8/14$ . Con esto, la relación atómica B/N es mayor que 1,00. Se encontró que se puede tolerar un pequeño exceso de B con respecto a las propiedades mecánicas, con la ventaja de que se asegura que todo el N efectivamente precipita. Con esto, se suprime por completo la formación de escamas.

5 En una modalidad, la chapa de acero comprende:  $45 \leq N \leq 110$ . Se encontró que la formación de defectos de escamación se suprimen mejor si la cantidad de N presente en la chapa de acero es de al menos 45 ppm.

En una modalidad, la chapa de acero comprende menos de 89 ppm N. Se encontró que la cantidad de B añadido se puede reducir mientras que la formación de defectos de escamación se reduce, sin embargo, suficientemente.

10

En una modalidad en la que la chapa de acero comprende menos de 89 ppm de N, se prefiere que  $B_{\max} = N \times 1,20 \times 10,8/14$ . Al mantener la relación atómica B/N menor o igual a 1,20, las propiedades mecánicas se mantienen cerca de su óptimo. Es más preferido mantener la relación atómica B/N menor que o igual a 1,10. Con esto, se garantiza aún más que no se produzca ningún efecto de deterioro en las propiedades mecánicas como resultado de la adición de B. Además, el acero permanece libre de defectos que pueden afectar la apariencia de la superficie del acabado superficial como se especifica en la norma EN 14864.

15

En una modalidad preferida, la cantidad máxima de C en la chapa de acero es de 50 ppm en peso. Con esto, las propiedades de envejecimiento son más adecuadas. En una modalidad más preferida, la cantidad máxima de C es 40 ppm. En una modalidad aún más preferida, la cantidad de C en la chapa de acero es inferior a 30 ppm en peso. De esta manera, el fortalecimiento de la chapa de acero mediante el envejecimiento se maximiza, mientras que no se produce la ebullición del carbono durante el esmaltado a 800 - 830 °C.

20

En una modalidad de la invención, la chapa de acero como se describió anteriormente tiene un tamaño de grano de acuerdo con ASTM de 11 unidades o menos. Con esto, se logran las propiedades mecánicas deseadas y las propiedades de decapado.

25

En una modalidad, el límite elástico está entre 140 MPa y 300 MPa, la resistencia a la tracción está entre 270 MPa y 450 MPa, y el alargamiento a la fractura es al menos del 30 %, todos los números medidos en dirección transversal a la laminación en recocido, sin envejecer y 1% de condición de laminado templado. Con estas propiedades mecánicas, el acero esmaltado de calibre delgado es lo suficientemente adecuado para el esmaltado de bobina a bobina sin generar demasiada tensión, y el acero esmaltado de calibre fino también es potencialmente adecuado para aplicaciones de embutición profunda. La chapa de acero puede tener un valor- $r$  (a 90 ° a la dirección de laminación) de más de 1,0, y/o un valor- $n$  que excede de 0,12.

30

35

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un método para producir una chapa de acero esmaltado de acuerdo con el primer aspecto de la invención, en donde la chapa de acero después de la laminación en caliente y laminación en frío, en donde la chapa de acero se lamina hasta un espesor de entre 0,10 mm y 0,34 mm, es recocida de manera continua a una temperatura de como máximo 780 °C. Mediante el recocido continuo de la chapa de acero laminada en caliente y en frío a una temperatura de 780 °C como máximo, se mejora la retención de hidrógeno del acero. Debido a esta retención mejorada de hidrógeno, se evitan los defectos de escamación.

40

Preferentemente, el recocido continuo se realiza a una temperatura entre 620 y 720 °C. Por debajo de 550 °C, el acero es demasiado duro para un procesamiento eficiente (bobina a bobina).

45

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, el uso de la chapa de acero esmaltado de acuerdo con el primer aspecto de la invención se proporciona para la producción de pizarras y/o sustratos de celdas solares y/o paneles de construcción esmaltados lisos. Se encontró que los calibres más delgados que se pueden producir de acuerdo con la invención son muy adecuados para pizarras blancas, sustratos de células solares y paneles de construcción esmaltados planos. Para estos fines, la chapa de acero no debe estar deformada ni embutida.

50

La invención se explicará de acuerdo con algunas modalidades de la invención.

La chapa de acero esmaltado reducido en frío puede producirse preparando una masa fundida de acero adecuada y fundiendo la masa fundida en una plancha. El proceso de producción puede incluir operaciones de laminado en caliente de la plancha, decapado del producto laminado, laminado en frío, recocido y laminación-revenido.

55

Para el ensayo, se usan tres bobinas que tienen la composición de acuerdo con la Tabla 1. Las propiedades de tracción promedio para las bobinas se dan en la Tabla 2. La Tabla 3 muestra la capacidad de decapado y susceptibilidad a la escamación.

60

65

## ES 2 667 198 T3

Tabla 1: todos los elementos en ppm, Mn en %mp

	C	Mn	O	Al	Al <sub>as</sub>	B	N	B/N	Si	Cu	P	S
Bobina 1	16	298	0	20	190	69	81	0.85	30	220	70	160
Bobina 2	16	298	0	20	190	69	81	0.85	30	220	70	160
Bobina 3	35	302	0	22	220	67	86	0.78	30	240	80	160

Tabla 2: Propiedades de tracción de acero esmaltado de calibre delgado (valores promedio de diferentes muestras medido sobre la bobina)

	R <sub>P</sub> (MPa)	R <sub>M</sub> (MPa)	A <sub>G</sub> (%)	A (%)	Valor-n	Valor r	Módulo E	H <sub>v</sub> (0,2)	Calibre
Bobina 1	180	310	24	42	0,214	1,75	176000	108	0,305
Bobina 2	210	313	23	41	0,196	1,76	195000	99	0,305
Bobina 3	241	352	20	35	0,175	1,39	200222	92	0,285

Tabla 3: Capacidad de decapado y susceptibilidad a la escamación.

	Capacidad de decapado	Susceptibilidad a la escamación*
Bobina 1	OK	N
Bobina 2	OK	N
Bobina 3	OK	N
* criterio de prueba de acuerdo a la norma EN 10209.		

Las bobinas se produjeron en una máquina de colada continua, después laminado en caliente, decapado, laminado en frío y recocido continuo. El recocido continuo se realizó a una temperatura promedio máxima de 680 °C. A partir de entonces, el laminado se realizó con una reducción del 1,2 %.

El espesor de la banda de acero esmaltado así producido es de 0,285-0,305 mm. La dureza medida es de 90-110 en dureza (micro)Vickers. No se observan defectos de escamación durante las pruebas de aplicación de esmalte vítreo usando esmalte vítreo especial sensible a escamación de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma EN 10206.

Se encuentra que en la bobina 1 y la bobina 2 el tamaño de grano es 9,5 unidades de acuerdo con ASTM. Para la bobina 3, el tamaño de grano es de 10,5 unidades de acuerdo con ASTM.

Reivindicaciones

1. Chapa de acero esmaltado reducido en frío que comprende (en ppm en peso a menos que se indique lo contrario)
- 5  $5 \leq C \leq 90$ ;
- $0,10 \leq Mn \leq 0,50$  (% en peso);
- 10  $Al_{as} \leq 300$  (Al soluble en ácido):
- $O \leq 35$ ;
- $S \leq 350$ ;
- 15  $30 \leq N \leq 110$ ;
- $B_{min} \leq B \leq B_{max}$ ;
- 20 en donde
- $B_{min} = N \times 0,80 \times 10,8/14$  y  $B_{max} = N \times 10,8/14 + 144/6$ ;
- $50 \leq P \leq 160$ ;
- 25 en combinación con
- $Cu_{min} \leq Cu \leq Cu_{max}$ ;
- 30 en donde
- $Cu_{min} = P \times 1,00 \times 63,6/31$  y  $Cu_{max} = P \times 2,00 \times 63,6/31$ ;
- y opcionalmente
- 35  $Si \leq 190$ ;
- el resto es Fe e impurezas inevitables,  
en donde la chapa de acero ha sido recocida en continuo, y  
en donde la chapa de acero tiene un espesor entre 0,10 mm y 0,34 mm.
- 40 2. Chapa de acero de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la chapa de acero tiene un espesor entre 0,12 y 0,34 mm, preferentemente entre 0,15 mm y 0,32 mm, más preferentemente entre 0,20 mm y 0,30 mm.
- 45 3. Chapa de acero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el acero tiene una dureza máxima de 85 - 130 micro Vickers con una carga de 500 gramos.
4. Chapa de acero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde  $B_{max} = N \times 10,8/14 + 83/6$ .
5. Chapa de acero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde  $B_{min} = N \times 0,90 \times 10,8/14$ , y preferentemente  $B_{min} = N \times 1,00 \times 10,8/14$ .
- 50 6. Chapa de acero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde  $45 \leq N \leq 110$  o en donde  $30 \leq N < 89$ .
- 55 7. Chapa de acero de acuerdo con la reivindicación 6, en donde  $B_{max} = N \times 1,20 \times 10,8/14$ .
8. Chapa de acero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde  $Cu_{max} = P \times 1,50 \times 63,6/31$ .
9. Chapa de acero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad máxima de C es 30 ppm por peso.
- 60 10. Chapa de acero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el tamaño de grano de acuerdo con ASTM es 11 unidades o menos.

## ES 2 667 198 T3

11. Chapa de acero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el límite elástico está entre 140 MPa y 300 MPa, la resistencia a la tracción está entre 270 MPa y 450 MPa, y la elongación a la fractura es al menos 30 %.
- 5 12. Método para producir una chapa de acero esmaltado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la chapa de acero después del laminado en caliente y laminado en frío, en donde la chapa de acero se lamina hasta un espesor de entre 0,10 mm y 0,34 mm, se recoce continuamente a una temperatura de como máximo 780 °C.
- 10 13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el recocido continuo se aplica a una temperatura entre 620 y 720 °C.
14. Uso de la chapa de acero esmaltado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 11 para la producción de pizarras y/o sustratos de celdas solares y/o paneles de construcción esmaltados lisos.