

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 352**

51 Int. Cl.:

**C22C 38/00** (2006.01)

**C22C 38/14** (2006.01)

**C21D 9/46** (2006.01)

**C21C 7/04** (2006.01)

**C21C 7/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2004 PCT/JP2004/016691**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2005 WO05045083**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2004 E 04799585 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 1688510**

54 Título: **Chapa de acero delgada con excelentes propiedades superficiales, conformabilidad y capacidad de trabajo y método para producir la misma**

30 Prioridad:

**05.11.2003 JP 2003375519**

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

**24.02.2020**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL CORPORATION (100.0%)  
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**SASAI, KATSUHIRO y  
OHASHI, WATARU**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 744 352 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 delgada con excelentes propiedades superficiales, conformabilidad y capacidad de trabajo y método para producir la misma

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a chapa de acero de calibre fino de contenido ultrabajo de carbono excelente en capacidad de trabajo y conformabilidad, buena en condiciones superficiales, y adecuada como chapa de acero utilizada para un conformado por presión para automóviles, aparatos eléctricos domésticos, etcétera, y un método para producir la misma.

**Antecedentes de la técnica**

- 10 En general, para automóviles, aparatos eléctricos domésticos, y otras aplicaciones que requieran una excelente capacidad de trabajo, por ejemplo, como se describe en la Publicación de Patente Japonesa (B) No. 42-12348 y la Publicación de Patente Japonesa (B) No. 54-12883, el acero de ultrabajo contenido de carbono que tiene una concentración de C de 0,015% en masa o menos y que incluye Ti, Nb y otros elementos formadores de carburo fuertes están siendo utilizados de manera generalizada. Se han realizado intentos para mejorar adicionalmente la  
15 capacidad de trabajo hasta ahora mejorando el método de producción. Además, la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 3-170618 y la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 4-52229 proponen una chapa de acero excelente en trazabilidad profunda, una conformabilidad elástica y otros aspectos de capacidad de trabajo aumentando el espesor de la chapa en el laminado en caliente final o elevando la temperatura de enfriamiento de la chapa laminada en caliente. Sin embargo, ha surgido el problema de que la rugosidad creciente de las condiciones de laminado  
20 aumenta la carga del horno de calentamiento y de la máquina de laminado en caliente.

- En la chapa de acero de ultrabajo contenido de carbono que incluye Ti o Nb, están presentes carburos finos en el acero de manera que la recristalización se suprime de forma remarcable. Por esta razón, se hace necesario el recocido a altas temperaturas. También hay problemas tales como la existencia de pandeo por calor o rotura de la chapa durante el laminado y el aumento en la cantidad de consumo de energía. En oposición a esto, tal y como se muestra en la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 6-212354 y la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 6-271978, se ha desarrollado una chapa de acero con una baja temperatura de recristalización estableciendo cantidades adecuadas de Mn y P en un acero de ultrabajo contenido de carbono que no contiene Nd o Ti y cambiando las condiciones de laminado en caliente. Sin embargo, en estas invenciones, se añade Mn o P en grandes cantidades, de manera que aumenta el coste de la aleación y por lo tanto se obtiene una chapa de acero para un estiramiento ultraprofundo de un alargamiento total de un 50% más y un valor de Lankford (valor r) de 2,0 o más.

- Además, el acero de ultrabajo contenido de carbono normalmente es producido desoxidando, mediante Al no desoxidado todavía, acero fundido descarburado al rango de ultrabajo contenido de carbono en un sistema de desgasificación al vacío (RH), etcétera, es decir, es "acero calmado al Al", de manera que el acero fundido contiene una gran cantidad de inclusiones de alúmina. Estas inclusiones de alúmina coalescen y se unen entre sí en el acero fundido y permanecen en la barra colada como grandes agrupaciones de alúmina, de manera que cuando se produce el laminado en caliente y el laminado en frío, las agrupaciones de alúmina se exponen en la superficie de la chapa de acero y provocan defectos superficiales. Además, cuando las agrupaciones de alúmina permanecen dentro de la chapa de acero, se convierten en la causa de grietas, defectos, y otros fallos cuando se realiza el conformado por presión. La conformabilidad también cae bruscamente.

- En particular, en acero de ultrabajo contenido de carbono, si mejora la capacidad de trabajo, la susceptibilidad a defectos superficiales o grietas aumenta e incluso si llega al problema de desarrollar una chapa acero con una excelente capacidad de trabajo, el rendimiento obtenido como un producto es bajo y se incurren en un gran aumento de costes. Para tratar estos problemas, que acompañan a la desoxidación de Al, por ejemplo, tal y como se muestra en la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 61-276756 y la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 58-185752, se ha propuesto un método de tratar acero fundido mediante Ca para convertir las agrupaciones de alúmina en alúmina de calcio de punto de fusión bajo para una retirada rápida mediante flotación. Sin embargo, la conversión de agrupaciones de alúmina requiere una gran cantidad de Ca. Es conocido que el Ca reacciona con el S en el acero para formar CaS y se convierte en una causa de oxidación. Además, tal y como se muestra en la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 10-226843, también se ha desarrollado el método de añadir pequeñas cantidades de Al y Ti para la desoxidación y controlar las inclusiones en el acero fundido a composiciones de inclusión con una gran capacidad de triturarse, que comprenden principalmente óxidos de Ti, óxidos de Mn, óxidos de Si y alúmina.

- Sin embargo, el acero fundido contiene Al disuelto, de manera que, si se vuelve a oxidar el acero fundido mediante la escoria o aire, la composición de inclusiones basadas en titanio provocadas por la desoxidación del Ti cambia al lado de alúmina alta y resulta en una relación y engrosamiento, de manera que no es una resolución fundamental de los problemas de defectos superficiales y defectos de presión. Además, los óxidos de Mn, los óxidos de Si y los óxidos de Ti se tienen que hacer complejos, pero el valor del límite superior de la cantidad de adición de Ti es bajo, de manera que había el problema de que no se podría obtener necesariamente un material de alta capacidad de

trabajo.

### Descripción de la invención

5 Por lo tanto, la presente invención tiene como su objeto resolver los problemas anteriores todos de una vez y proporcionar una chapa de acero de ultrabajo contenido de carbono libre de agrietado por presión y deterioro superficial debido a las inclusiones, que muestra un valor  $r$  alto (valor de  $r \geq 2,0$ ) y un alargamiento (alargamiento total  $\geq 50\%$ ), y que permite operaciones de fabricación de acero buenas y método para producir el mismo.

10 De forma específica, tiene como su objeto proporcionar una chapa de acero de contenido ultrabajo en carbono producido no por desoxidación de Al, sino por desoxidación de Ti para prevenir la existencia de los problemas debidos a las inclusiones basadas en alúmina y precipitados basados en Al añadiendo una cantidad total adecuada de La, Ce y Nd para evitar coalescencia de inclusiones basadas en titanio en el momento de la desoxidación de Ti, controlar la precipitación de los precipitados basados en Ti y evitar el atasco de boquilla en la fabricación de acero y por lo tanto obtener las propiedades anteriores.

La presente invención se realizó para resolver los problemas anteriores y tiene como su esencia lo siguiente:

15 (1) chapa de acero recocido y laminado en frío de calibre delgado de contenido ultrabajo de carbono excelente en condiciones superficiales, conformabilidad y capacidad de trabajo que comprende, en % en masa,  $0,0003\% \leq C \leq 0,003\%$ ,  $Si \leq 0,01\%$ ,  $Mn \leq 0,1\%$ ,  $P \leq 0,02\%$ ,  $S \leq 0,01\%$ ,  $0,0005\% \leq N \leq 0,0025\%$ ,  $0,01\% \leq$  ácido soluble de Ti  $\leq 0,07\%$ , ácido soluble de Al  $\leq 0,003\%$ , opcionalmente uno o ambos de  $0,0004\% \leq Nb \leq 0,05\%$  y  $0,0004\% \leq B \leq 0,005\%$ , y  $0,002\% \leq La+Ce+Nd \leq 0,02\%$  y el equilibrio de hierro e impurezas inevitables, en donde:

20 dicha chapa de acero recocido y laminado en frío de calibre delgado de contenido ultrabajo de carbono comprende óxidos complejos compuestos de óxidos de La, óxidos de Ce y óxidos de Nd con óxidos de Ti y oxisulfuro de cerio, oxisulfuro de lantano y oxisulfuro de neodimio para fijar el soluto S;

dicha chapa de acero recocido y laminado en frío de calibre delgado de contenido ultrabajo de carbono además contiene  $Ti_4C_2S_2$ , el  $Ti_4C_2S_2$  que evita la precipitación de TiS y evita la precipitación de carburos finos; y

25 dicha chapa de acero recocido y laminado en frío de calibre delgado de contenido ultrabajo de carbono tiene un diámetro equivalente de círculo medio de granos recristalizados de  $15 \mu m$  o más, un valor medio de una relación de aspecto del tamaño de grano recristalizado de 2,0 o menos, un valor  $r$  de 2,0 o más y un alargamiento total de un 50% o más, después de un laminado en frío de una etapa y de un recocido de una etapa.

30 (2) un método para producir una chapa de acero recocido y laminado en frío de calibre delgado de contenido ultrabajo de carbono excelente en condiciones superficiales, conformabilidad y capacidad de trabajo que comprende preparar un acero fundido que comprende, en % en masa,  $0,0003\% \leq C \leq 0,003\%$ ,  $Si \leq 0,01\%$ ,  $Mn \leq 0,1\%$ ,  $P \leq 0,02\%$ ,  $S \leq 0,01\%$ ,  $0,0005\% \leq N \leq 0,0025\%$ ,  $0,01\% \leq$  ácido soluble de Ti  $\leq 0,07\%$ , ácido soluble de Al  $\leq 0,003\%$ , opcionalmente uno o ambos de  $0,0004\% \leq Nb \leq 0,05\%$  y  $0,0004\% \leq B \leq 0,005\%$ , y  $0,002\% \leq La+Ce+Nd \leq 0,02\%$  y el equilibrio de hierro e impurezas inevitables, colar el acero fundido, calentar la barra colada obtenida, laminarla en caliente y enfriarla para obtener una banda de acero laminado en caliente, laminarla en frío mediante una tasa de laminado en frío de un 70% o más, después recocerla continuamente durante lo cual se realiza un recocido de recristalización de la misma a 600 hasta 900°C,

40 en donde la preparación del acero fundido comprende las etapas sucesivas de: desoxidar un acero fundido después de la descarburación por Al, el ácido soluble de Al en el acero fundido que se ajusta a 0,003% o menos, desoxidar el acero fundido mediante Ti, el ácido soluble de Ti en el acero fundido que se ajusta en el rango de 0,01 a 0,07%, añadir uno o más de La, Ce y Nd de una cantidad de 0,002 a 0,02% en el metal fundido, conformar de forma concurrente inclusiones complejas los óxidos de La, los óxidos de Ce y los óxidos de Ti, y uno o más de oxisulfuro de cerio, oxisulfuro de lantano y oxisulfuro de neodimio.

### Mejor modo para trabajar la invención

A continuación, se explicará la presente invención en detalle.

45 Los inventores se comprometieron en una investigación y análisis detallados, tomando nota del comportamiento de precipitados finos, en el método de promover el crecimiento de recristalización en el momento del recocido en un acero de contenido ultrabajo de carbono que contiene Ti de manera que se mejora adicionalmente la capacidad de trabajo y como resultado se descubrió que es efectivo limitar la concentración de Al disuelto (en análisis, correspondiente a la concentración de ácido soluble de Al, la "concentración de ácido soluble de Al" significa la cantidad medida de Al disuelto en un ácido, el hecho es que el Al disuelto se disolverá en un ácido, mientras que el  $Al_2O_3$  no se disolverá en un ácido, siendo utilizado en este método de análisis) hasta un valor predeterminado o menor y para fijar el S por al menos La, Ce y Nd. En este caso, "al menos La, Ce y Nd" indica uno o más tipos de La, Ce y Nd.

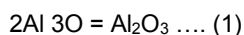
El acero que contiene una gran cantidad de Al disuelto produce algo de AIN fino. Este AIN fino inhibe el crecimiento

de grano recristalizado en el momento del recocido continuo, de manera que limitando la concentración de ácido soluble de Al a un valor predeterminado o menor, se evita la precipitación de AlN.

Además, en lo que respecta al S, añadiendo La, Ce o Nd en el acero fundido y fijándolo como tamaño de grano relativamente grande (por ejemplo, varios  $\mu\text{m}$  o más) inclusiones de oxisulfuro de lantano, sulfuro de lantano, oxisulfuro de cerio, sulfuro de cerio, oxisulfuro de neodimio, y sulfuro de neodimio, se reduce la concentración de soluto S en la barra colada. Si se reduce la concentración de soluto S en la barra colada, en el proceso de laminado en caliente, se puede evitar que el S precipite como TiS fino (diámetro de varios 10 nm) y se hace para precipitar como el  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ , (diámetro de varios 100 nm) más grande en tamaño de grano que el TiS.

Además, antes de enfriar la chapa laminada en caliente, el C en la chapa de acero es también fijado como  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ , de manera que la cantidad de precipitación de los carburos finos (diámetro de varios 10 nm) que precipitan en el momento del enfriamiento puede reducirse de forma importante. Es decir, añadiendo al menos La, Ce y Nd, es posible aumentar el tamaño de grano de los precipitados en el acero con ultrabajo contenido de carbono que contiene Ti y es posible reducir la cantidad del mismo. La fuerza de anclaje cae, y el crecimiento de grano de cristal en el momento del recocido continuo es potenciado. Como resultado, se puede obtener chapa de acero excelente en capacidad de trabajo que muestra un alto valor  $r$  y alto valor de alargamiento.

Por otro lado, los inventores estudiaron en detalle el comportamiento de las inclusiones en el acero fundido de la composición anterior y, cambiando principalmente la desoxidación por Ti, tuvieron éxito en la dispersión fina de inclusiones y en la prevención de defectos superficiales, grietas en el momento del conformado por presión, etcétera. Desde el punto de vista de la calidad del material, la concentración de ácido soluble de Al tiene que limitarse a un valor predeterminado o menos y se tiene que asegurar un estado en el que sustantivamente el acero fundido no contenga ningún Al disuelto, de manera que los inventores consiguieron la idea de desoxidación mediante el Ti, básicamente esencial para la calidad. Normalmente, el acero fundido descarbonado en un convertidor o en un recipiente de tratamiento al vacío contiene una gran cantidad de oxígeno disuelto. Este oxígeno disuelto es normalmente casi completamente retirado mediante la adición de Al (reacciona cómo en la siguiente fórmula (1)), de manera que se produce una gran cantidad de inclusiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Estas inclusiones coalescen y se combinan entre sí directamente después de la desoxidación para formar grandes agrupaciones de alúmina de un tamaño de varios 100  $\mu\text{m}$  o más y provocan defectos superficiales y grietas en el momento del conformado por presión. Además, en el momento de la colada continua, estas agrupaciones de alúmina se depositan en la boquilla de inmersión. En casos serios, la boquilla acaba siendo completamente atascada. Sin embargo, la presente invención, el acero fundido es principalmente desoxidado mediante Ti, de manera que las agrupaciones de alúmina que provocan defectos pueden mantenerse reducidas hasta un límite extremadamente bajo y, como resultado, los defectos superficiales y las grietas en el momento del conformado por presión se pueden evitar y se puede suprimir un atasco adicional de la boquilla de inmersión. Además, incluso si se produce escoria o aire, etcétera provocando que el acero fundido se vuelva a oxidar, dado que no está presente sustantivamente Al disuelto, no se producen nuevas inclusiones de alúmina.

En la presente invención, no es necesario retirar todo el oxígeno disuelto después de la descarbonación mediante el Ti solo. También es posible realizar primero una desoxidación de forma preliminar mediante Al hasta un límite en el que ningún Al disuelto permanezca sustantivamente, remover la masa fundida para provocar que las inclusiones basadas en alúmina floten como agrupaciones coalescidas para retirar a un límite que evite que tengan cualquier efecto, después retirar el oxígeno restante en el acero fundido mediante el Ti. Además, el acero fundido es desoxidado principalmente mediante Ti, de manera que las inclusiones en el acero fundido se convierten principalmente en óxidos de Ti. Si se hace una colada continuamente de dicho acero fundido, el metal que contiene una alta densidad de óxidos de Ti se deposita en las paredes interiores de la boquilla de cuchara. En casos serios, la boquilla de cuchara acaba siendo completamente atascada. Los inventores descubrieron que si se añaden cantidades adecuadas de La, Ce y Nd, las inclusiones basadas en Ti en el acero fundido se convierten en inclusiones complejas de al menos óxidos de La, óxidos de Ce y óxidos de Nd, con óxidos de Ti (óxido de La-óxido de Ti, óxido de La-óxido de Ce-óxido de Ti, etc.) y se dispersan finamente y forman al menos oxisulfuro de lantano, oxisulfuro de cerio y oxisulfuro de neodimio para evitar el atasco de la boquilla de cuchara y si se aumentan las cantidades de adición de La, Ce y Nb, los oxisulfuros cambian a sulfuros y de forma inversa se agrava el atasco de la boquilla de cuchara.

Por lo tanto, reduciendo la concentración de Al disuelto hasta por debajo de un valor predeterminado, desoxidando el acero fundido principalmente mediante Ti, y añadiendo juntas cantidades adecuadas de al menos La, Ce y Nd al acero fundido para convertir los óxidos de Ti en ácidos complejos con los óxidos de La, los óxidos de Ce y los óxidos de Nd se dispersan finamente y se provoca la formación de al menos oxisulfuro de lantano, oxisulfuro de cerio y oxisulfuro de neodimio para fijar el soluto S, es posible evitar el atasco de la boquilla de inmersión y de la boquilla de cuchara y también producir una chapa de acero de calibre delgado excelente en condiciones superficiales, conformabilidad y capacidad de trabajo.

Los ingredientes químicos de la presente invención fueron limitados por las razones explicadas más abajo. Se ha de

señalar que, en la siguiente explicación, las cantidades de ingredientes son todas en % en masa.

0,002% ≤ La+Ce+Nd ≤ 0,02%: El La, Ce y Nd en acero tienen el efecto de mejorar la capacidad de trabajo y de convertir y dispersar finamente las inclusiones. Con La+Ce+Nd ≤ 0,002%, no es posible convertir y dispersar finamente los óxidos de Ti y, además, no es posible fijar el S en el acero fundido como oxisulfuros. Además, con La+Ce+Nd ≤ 0,02%, es posible formar sulfuros y fijar el S, pero la boquilla de cuchara acaba atascándose. Por lo tanto, es necesario añadir el La, Ce y Nd en el acero fundido para obtener 0,002% ≤ La+Ce+Nd ≤ 0,02%.

Concentración de ácido soluble de Al ≤ 0,003%: si la concentración de ácido soluble de Al es alta, el crecimiento de grano recristalizado en el momento del recocido continuo cae y se forma una gran cantidad de agrupaciones de alúmina en el acero fundido provocando defectos superficiales y grietas en el momento del conformado por presión, de manera que se establece un nivel en el que se cree que no hay sustancialmente Al disuelto, es decir, la concentración de ácido soluble de Al ≤ 0,003%. Además, el valor límite inferior de la concentración de ácido soluble de Al incluye un 0%.

0,0003% ≤ C ≤ 0,003%: si está presente una gran cantidad de C en el acero, incluso si funciona la presente invención, en el momento del enfriado, precipita una gran cantidad de carburos finos y aumenta la fuerza de anclaje, de manera que el crecimiento de grano de cristal se inhibe y la capacidad de trabajo acaba cayendo. Por esta razón, es preferible reducir la concentración de C tanto como sea posible, pero por ejemplo si se reduce la concentración de C a menos de un 0,0003%, la desgasificación al vacío aumenta en coste de forma importante. Por lo tanto, 0,003% es el objetivo como el límite superior de concentración de C que permite que se logre el valor  $r \geq 2,0$  y el alargamiento total  $\geq 50\%$  de la presente invención y 0,0003% es el objetivo como el límite inferior de la concentración de C por debajo del cual la desgasificación al vacío aumenta en coste de forma importante.

Si ≤ 0,01%: Si es un elemento útil para elevar la resistencia del acero, pero a la inversa si la cantidad añadida se hace mayor, el alargamiento y otros aspectos de la capacidad de trabajo caen. Por lo tanto, en la presente invención, se permitió el alargamiento total  $\geq 50\%$  haciendo que la concentración límite superior de Si fuera de 0,01%. El valor del límite inferior de la concentración de Si incluye un 0%.

Mn ≤ 0,1%: si la concentración de Mn se hace alta, cae la capacidad de trabajo, de manera que para esperar una alta capacidad de trabajo, específicamente un valor de  $r \geq 2,0$  y un alargamiento total  $\geq 50\%$ , el valor del límite superior de la concentración de Mn se hizo de un 0,1%. El valor del límite inferior de la concentración de Mn incluye un 0%.

P ≤ 0,02%: si P excede un 0,02%, la capacidad de trabajo se ve afectada de forma adversa y el valor de  $r \geq 2,0$  y el alargamiento total  $\geq 50\%$  de la presente invención nunca más se puede esperar, de manera que el valor del límite superior se hizo de un 0,02%. El valor del límite inferior de la concentración de P incluye un 0%.

S ≤ 0,01%: si S es demasiado grande, incluso si se añade Ce o La, no se puede fijar suficientemente el S, de manera que se precipita TiS y se obstruye el crecimiento de grano recristalizado. Por esta razón, el valor del límite superior de S se hizo de un 0,01%. El valor del límite inferior de la concentración de S incluye un 0%.

0,0005% ≤ N ≤ 0,0025%: Si N, como C, está presente en un estado de soluto, la capacidad de trabajo de la chapa de acero es degradada, de manera que se reduce preferiblemente la cantidad tanto como sea posible, pero por ejemplo reduciendo la concentración de N a menos de un 0,0005% podría llevar a una caída en la productividad o a un aumento grande en los costes de refinado, de manera que el valor del límite inferior de N se hizo de un 0,0005%. Además, si la concentración de N es alta, se tiene que añadir una gran cantidad de Ti. Junto con esto, TiS sin acabar precipitando independientemente de la adición de La o Ce, de manera que el valor del límite superior de N se hizo de un 0,0025%.

0,01% ≤ ácido soluble de Ti ≤ 0,07%: Ti es uno de los elementos más importantes en la presente invención. Ti tiene que ser añadido en una cantidad requerida para la desoxidación del acero fundido y una cantidad para mantener el rango anterior de ácido soluble de Ti. Ti se añade con el propósito de fijar el C y el N que degradan la capacidad de trabajo y desoxidante el acero fundido, de manera que debe estar presente en el acero fundido como Ti disuelto (en el análisis, correspondiente a la concentración de ácido soluble de Ti, la "concentración de ácido soluble de Ti" significa la cantidad medida de soluto de Ti en un ácido, el hecho de que el Ti disuelto se disolverá en un ácido, mientras que Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no se disolverá en un ácido, siendo utilizado en este método de análisis). Si la concentración de ácido soluble de Ti este de un 0,07%, incluso si se añade La, Ce, acaba precipitando TiS fino, mientras que, si la concentración de ácido soluble de Ti se hace inferior a un 0,01%, el C y el N en el acero fundido no pueden fijarse suficientemente y el oxígeno disuelto en el acero fundido tampoco caerá, de manera que la concentración de Ti se hizo de un 0,01% ≤ ácido soluble de Ti ≤ 0,07%.

0,004% ≤ Nb ≤ 0,050%: Nd mejora la capacidad de trabajo, de manera que se añade para fijar el C y el N. Si la cantidad de adición es menor de un 0,004%, el efecto de mejorar la capacidad de trabajo se hace más pequeño, mientras que, si la cantidad de adición está por encima de un 0,05%, la presencia del soluto Nb a la inversa provoca que se deteriore fácilmente la capacidad de trabajo, de manera que la concentración se hace de preferiblemente 0,004% capacidad de trabajo ≤ Nb ≤ 0,05%.

0,0004% ≤ B ≤ 0,005%: B es un elemento efectivo para evitar la fragilización denominada "fragilización de trabajo

secundario” a menudo apreciada cuando no hay nunca más soluto C presente en los límites de grano de cristal. Se añade cuando la chapa de acero de la presente invención es utilizada para piezas que están sujetas a un estiramiento extremo, etcétera. Si la cantidad de adiciones menor de un 0,0004%, el efecto de prevención de la fragilización de trabajo secundaria se hace más pequeño, mientras que, si está por encima de un 0,005%, la temperatura de recristalización se hace más alta y sucede fácilmente otro problema, de manera que la cantidad de adición de B se hace preferiblemente de  $0,0004\% \leq B \leq 0,005\%$ .

A continuación, se explicarán las razones para la limitación de las condiciones de producción. La barra colada continuamente obtenida a partir de los ingredientes anteriores se puede enfriar una vez, recalentar, después laminado en caliente o se puede directamente laminar en caliente directamente sin enfriamiento. La temperatura del laminado en caliente, para provocar  $Ti_4C_2S_2$  tanto como sea posible, debería no ser mayor de  $1250^\circ C$ , preferiblemente no mayor de  $1200^\circ C$ . En la presente invención, el C termina precipitando casi completamente antes del bobinado de la chapa laminada en caliente, de manera que la temperatura de bobinado no tiene efecto en la cantidad de precipitación de carburos finos. La chapa debería ser bobinada normalmente desde la temperatura ambiente a aproximadamente  $800^\circ C$  en rango. El bobinado a menos de la temperatura ambiente no sólo resulta en facilidades excesivas, sino que también proporciona cualquier efecto de mejora particular. Además, si la temperatura de bobinado excede  $800^\circ C$ , la escala de óxido se hace más gruesa y provoca un aumento del coste de baño de decapado.

A continuación, la tasa de reducción en el laminado en frío (denominada la “tasa de laminado en frío”) tiene que ser de al menos un 70% desde el punto de vista de seguridad de la capacidad de trabajo. Si la tasa de laminado en frío es menor de un 70%, no se puede asegurar un valor de r de 2,0 o más.

La chapa de acero laminada en frío obtenida después del proceso de laminado en frío se recuece continuamente. El recocido continuo se realiza a una temperatura de  $600$  a  $900^\circ C$ . Si es menor de  $600^\circ C$ , el acero no recristaliza y se deteriora la capacidad de trabajo, de manera que  $600^\circ C$  se hace el límite inferior, mientras que, si está por encima de  $900^\circ C$ , la chapa de acero se debilita en resistencia alta temperatura y surgen problemas tales como la rotura de la chapa en el horno de recocido continuo, de manera que  $900^\circ C$  se hace el límite superior. Después de esto, se puede realizar un laminado de templado. Además, después de esto, la chapa puede también ser chapada para la resistencia a la corrosión. El recocido continuo se puede realizar en una línea de revestimiento de zinc por inmersión en caliente. También revestir por inmersión en caliente la capa inmediatamente después del recocido para obtener una chapa de acero revestida de zinc por inmersión en caliente, una chapa de acero revestida de zinc por inmersión en caliente aleada, etcétera.

Los inventores investigaron en detalle los granos recristalizados de la chapa de acero de alta capacidad de trabajo obtenida de este modo, tras lo cual encontraron que es posible tener chapa de acero que tiene un diámetro equivalente de círculo medio de granos recristalizados de  $15 \mu m$  o más y un valor medio del eje mayor/eje menor de granos recristalizados (relación de aspecto) de 2,0 o menos. Esto es debido a que se reducen los precipitados finos en número y se promueve el crecimiento de los granos recristalizados.

Cuando el diámetro equivalente de círculo medio de los granos recristalizados de la chapa de acero es de  $15 \mu m$  o más, el alargamiento total se mejora hasta un 50% más. El límite superior no se define de forma particular.

Además, cuando el valor medio del eje mayor/eje menor de los granos recristalizados (relación de aspecto) es 2,0 o menos, los granos recristalizados se aproximan a formas esféricas y el valor de r se mejora a 2,0 o más. Además, el valor del límite inferior no se define particularmente, pero cuanto más próximos están los granos cristalizados a una forma esférica, menor es la anisotropía, de manera que la relación de aspecto es preferiblemente tan cercana a uno como sea posible.

#### Ejemplos

Acero fundido justo después de la descarga del convertidor se descarburó mediante un sistema de desgasificación al vacío, después se añadieron ingredientes predeterminados para por lo tanto producir acero fundido que comprende cada una de las composiciones de ingredientes de la Tabla 1. Cada acero fundido fue colado continuamente para obtener una barra colada que fue calentada hasta  $1150^\circ C$ , se laminó en caliente con acabado a  $930^\circ C$ , y se enfrió a  $700^\circ C$  para obtener una chapa laminada en caliente y un espesor de 4 mm. La chapa laminada en caliente obtenida fue enfriada mediante una tasa de reducción de un 80% (tasa de reducción = (espesor de chapa inicial - espesor de chapa final)/ espesor de chapa inicial x 100), después recocido continuamente a  $780^\circ C$  y laminado con templado adicional en una tasa de reducción de un 0,7% para obtener la chapa del producto final. La chapa del producto final obtenida fue sujeta a un test de tracción y medida para el valor de r utilizando una pieza de ensayo No. 5 descrita en JIS Z2201. El valor de r se calculó midiendo los valores en la dirección de laminado (dirección L), una dirección perpendicular a la dirección de laminado (dirección C), una dirección inclinada a  $45^\circ$  con respecto a la dirección de laminado (dirección D) y obteniendo el promedio mediante la siguiente ecuación:

$$r = (r_L + 2r_D + r_C) / 4$$

Cada chapa de producto final fue pulida en la sección transversal perpendicular a la dirección de laminado y se examinaron inclusiones mediante una imagen de electrón secundario de un escáner de tipo microscópico de

## ES 2 744 352 T3

5 electrones. Se utilizó EDX para el análisis de la composición de aproximadamente 50 inclusiones seleccionadas aleatoriamente de manera que se determina la composición de inclusión principal. Además, la chapa del producto final fue medida para el diámetro equivalente de círculo medio y la relación de aspecto media de los granos recristalizados utilizando un reactivo de nital para corroer la sección transversal de la chapa de acero en la dirección de laminado, obteniendo una micrografía óptica de 500X a 1000X, después analizando la imagen. La calidad fue

10 Los resultados de la evaluación de las chapas de acero por tanto obtenidas fueron mostrados en la Tabla 2. Tal y como está claro de la Tabla 2, las chapas de acero de los ejemplos de la invención que satisfacen los requisitos de la presente invención (aceros Nos. 1 a 5) son chapas de acero que tienen el soluto S fijado como al menos inclusiones de oxisulfuro de lantano, oxisulfuro de cerio y oxisulfuro de neodimio, tienen unos tamaños de grano recristalizados de 15  $\mu\text{m}$  o más y unas relaciones de aspecto de 2,0 o menos, y son extremadamente buenos en crecimiento de grano, de manera que muestran valores de  $r$  altos (valor de  $r \geq 2,0$ ) y elongaciones totales buenas (alargamiento total  $\geq 50\%$ ) y se mejoran en capacidad de trabajo. Además, se aprendió que las condiciones

15 superficiales son también extremadamente buenas en los ejemplos de la invención (aceros Nos. 1 a 5) dado que casi no se formaron defectos superficiales.

20 Además, en los ejemplos de la invención (aceros Nos. 1 a 5), los óxidos de Ti en el acero fundido se convirtieron en óxidos complejos de al menos óxidos de La, Ce y Nd con óxidos de Ti, de manera que no hay atasco de la boquilla de cuchara o la boquilla de inmersión y la operabilidad en el momento de la colada continua es también extremadamente buena.

25 En oposición a esto, en las chapas de acero de los ejemplos comparativos (aceros Nos. 6 a 10), dado que no se añadió La, Ce y Nd, no se formaron inclusiones de oxisulfuro de lantano, oxisulfuro de cerio y oxisulfuro de neodimio, permanece una gran cantidad de soluto S, y se obtienen chapa de acero que tienen tamaño de grano recristalizados medios de menos de 15  $\mu\text{m}$  y relaciones de aspecto de por encima de 2,0 y son pobres en crecimiento de grano, de manera que los valores de  $r$  (valor de  $r < 2,0$ ) y las elongaciones totales (alargamiento total  $< 50\%$ ) son bajos y no se mejoran las capacidades de trabajo. Además, con respecto a las condiciones superficiales también, en los ejemplos comparativos (aceros Nos. 6 a 9), debido a que las inclusiones son alúmina, se forman defectos superficiales. Además, en los ejemplos comparativos (aceros Nos. 6 a 9) la alúmina en el acero fundido se deposita en la boquilla de inmersión y se produce atasco en la boquilla. En un ejemplo comparativo (acero No. 10),

30 los óxidos de Ti se depositaron en la boquilla de cuchara y se interrumpió la colada.

Tabla 1

Acero No.	Ingredientes (% en masa)											Observaciones
	C	Si	Mn	P	S	N	Nb	B	Ácido soluble de Ti	Ácido soluble de Al	La+Ce+Nd	
1	0,0025	0,008	0,09	0,018	0,009	0,0018			0,03	0,001	0,0025	Ej. de la Inv.
2	0,0028	0,005	0,08	0,017	0,007	0,0024	0,012		0,05	0,0015	0,01	Ej. de la Inv.
3	0,0018	0,009	0,05	0,012	0,005	0,002		0,0003	0,015	0,0025	0,018	Ej. de la Inv.
4	0,0008	0,004	0,07	0,014	0,008	0,0022	0,025	0,0003	0,06	0,002	0,008	Ej. de la Inv.
5	0,0012	0,003	0,05	0,008	0,009	0,0015			0,02	0,001	0,005	Ej. de la Inv.
6	0,0025	0,008	0,09	0,018	0,009	0,0018			0,03	0,038	tr	Ej. Comp.
7	0,0028	0,005	0,08	0,017	0,007	0,0024	0,012		0,05	0,04	tr	Ej. Comp.
8	0,0018	0,009	0,05	0,012	0,005	0,002		0,0003	0,015	0,035	tr	Ej. Comp.
9	0,0008	0,004	0,07	0,014	0,008	0,0022	0,025	0,0003	0,06	0,04	tr	Ej. Comp.
10	0,0012	0,003	0,05	0,008	0,009	0,0015			0,02	0,001	tr	Ej. Comp.

Tabla 2

Acero No.	Valor de r	Alargamiento Total (%)	Tamaño de grano recristalizado medio (mm)	Relación de aspecto media	Composición de inclusión	No. de defectos superficiales (/hobina)	Observaciones
1	2,2	52	19	1,7	Inclusiones complejas de óxidos de La, Ce, Nd y óxidos de Ti, oxisulfuros de La, Ce, y Nd	0	Ej. de la Inv.
2	2,1	51	17	1,9	Inclusiones complejas de óxidos de La, Ce, Nd y óxidos de Ti, oxisulfuros de La, Ce, y Nd	0	Ej. de la Inv.
3	2,4	54	20	1,6	Inclusiones complejas de óxidos de La, Ce, Nd y óxidos de Ti, oxisulfuros de La, Ce, y Nd	0	Ej. de la Inv.
4	2,5	56	22	1,4	Inclusiones complejas de óxidos de La, Ce, Nd y óxidos de Ti, oxisulfuros de La, Ce, y Nd	0	Ej. de la Inv.
5	2,4	55	21	1,5	Inclusiones complejas de óxidos de La, Ce, Nd y óxidos de Ti, oxisulfuros de La, Ce, y Nd	0	Ej. de la Inv.
6	1,7	45	9	2,4	Inclusiones basadas en alúmina	5,2	Ej. Comp.
7	1,6	44	8	2,5	Inclusiones basadas en alúmina	7,3	Ej. Comp.
8	1,8	46	10	2,3	Inclusiones basadas en alúmina	6,2	Ej. Comp.
9	1,9	48	14	2,1	Inclusiones basadas en alúmina	5,6	Ej. Comp.
10	1,8	47	13	2,1	Inclusiones basadas en alúmina	0	Ej. Comp.

#### Aplicabilidad industrial

- 5 De acuerdo con la presente invención, las inclusiones en el acero fundido se pueden dispersar finamente, de manera que se suprime el atasco de la boquilla de inmersión y de la boquilla de cuchara, se pueden evitar defectos superficiales y grietas en el momento del conformado por presión y también se puede promover el crecimiento de grano recristalizado en el momento del recocido continuo, de manera que se puede producir una chapa de acero de calibre delgado de bajo contenido en carbono excelente en capacidad de trabajo y conformabilidad.



**REIVINDICACIONES**

1. Chapa de acero recocido y laminado en frío de calibre delgado de contenido ultrabajo de carbono excelente en condiciones superficiales, conformabilidad y capacidad de trabajo que comprende, en % en masa,

0,0003% ≤ C ≤ 0,003%,

5 Si ≤ 0,01%,

Mn ≤ 0,1%,

P ≤ 0,02%,

S ≤ 0,01%,

0,0005% ≤ N ≤ 0,0025%,

10 0,01% ≤ ácido soluble de Ti ≤ 0,07%,

ácido soluble de Al ≤ 0,003%,

opcionalmente uno o ambos de

0,0004% ≤ Nb ≤ 0,05% y

0,0004% ≤ B ≤ 0,005%, y

15 0,002% ≤ La+Ce+Nd ≤ 0,02% y

y el resto hierro e impurezas inevitables,

en donde:

20 dicha chapa de acero recocido y laminado en frío de calibre delgado de contenido ultrabajo de carbono comprende óxidos complejos compuestos de óxidos de La, óxidos de Ce y óxidos de Nd con óxidos de Ti y oxisulfuro de cerio, oxisulfuro de lantano y oxisulfuro de neodimio para fijar el soluto S;

dicha chapa de acero recocido y laminado en frío de calibre delgado de contenido ultrabajo de carbono además contiene  $Ti_4C_2S_2$ , donde el  $Ti_4C_2S_2$  impide la precipitación de TiS e impide la precipitación de carburos finos; y

25 dicha chapa de acero recocido y laminado en frío de calibre delgado de contenido ultrabajo de carbono tiene un diámetro equivalente de círculo medio de granos recristalizados de 15 μm o más, un valor medio de una relación de aspecto del tamaño de grano recristalizado de 2,0 o menos, un valor de r de 2,0 o más y un alargamiento total de un 50% o más, después de un laminado en frío de una etapa y de un recocido de una etapa.

2. Un método para producir chapa de acero recocido y laminado en frío de calibre delgado de contenido ultrabajo de carbono excelente en condiciones superficiales, conformabilidad y capacidad de trabajo que comprende

preparar acero fundido que comprende, en % en masa,

30 0,0003% ≤ C ≤ 0,003%,

Si ≤ 0,01%,

Mn ≤ 0,1%,

P ≤ 0,02%,

S ≤ 0,01%,

35 0,0005% ≤ N ≤ 0,0025%,

0,01% ≤ ácido soluble de Ti ≤ 0,07%,

ácido soluble de Al ≤ 0,003%,

opcionalmente uno o ambos de

0,0004% ≤ Nb ≤ 0,05% y

40 0,0004% ≤ B ≤ 0,005%, y

## ES 2 744 352 T3

$0,002\% \leq \text{La} + \text{Ce} + \text{Nd} \leq 0,02\%$  y

y el resto hierro e impurezas inevitables,

colar el acero fundido,

calentar el desbaste de colada obtenido,

5 laminarlo en caliente y enrollarlo para obtener una banda de acero laminado en caliente,

laminarlo en frío mediante una tasa de laminado en frío de un 70% o más,

después recocerlo de forma continua durante lo cual se realiza un recocido de recristalización a 600 a 900°C,

en donde la preparación del acero fundido comprende las etapas sucesivas de:

10 desoxidar un acero fundido después de la descarburación mediante Al, ajustándose el Al soluble en ácido en el acero fundido a 0,003% o menos,

desoxidar el acero fundido mediante Ti, ajustándose el Ti soluble en ácido acero fundido en el intervalo de 0,01 a 0,07%,

añadir uno o más de La, Ce y Nd de una cantidad de 0,002 a 0,02% en el metal fundido,

15 formar concurrentemente inclusiones complejas de al menos óxidos de La, óxidos de Ce y óxidos de Nd con óxidos de Ti y uno o más de oxisulfuro de cerio, oxisulfuro de lantano, y oxisulfuro de neodimio.