

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 485**

51 Int. Cl.:

C22C 38/12 (2006.01)

C22C 38/16 (2006.01)

C22C 38/00 (2006.01)

C21D 9/46 (2006.01)

B21B 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2019** **PCT/IB2019/058125**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2020** **WO20065549**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2019** **E 19774185 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 3856945**

54 Título: **Acero laminado en caliente de alta resistencia que presenta una excelente adhesividad de la calamina y procedimiento de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

25.09.2018 WO PCT/IB2018/057384

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

17.02.2025

73 Titular/es:

ARCELORMITTAL (100.00%)
24-26, Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU

72 Inventor/es:

DIAZ GONZALEZ, EVA;
BRACKE, LIEVEN;
WATERSCHOOT, TOM y
DESTRYCKER, JOOST

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 997 485 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

Acero laminado en caliente de alta resistencia que presenta una excelente adhesividad de la calamina y procedimiento de fabricación del mismo

[0001] La presente invención se refiere a un producto laminado en caliente con una excelente adhesividad de la calamina (o cascarilla de laminación, "scale" en inglés) adecuado para su uso en la fabricación de grandes máquinas industriales, tales como grúas, camiones y excavadoras. En particular, la presente invención posee una excelente adhesividad de la calamina con resistencia a la corrosión y un procedimiento para su fabricación.

[0002] El acero laminado en caliente se utiliza para la fabricación de piezas de acero para maquinaria de construcción e industria pesada, tales como piezas de grúas, camiones y excavadoras. Pero en los últimos años, el mayor énfasis en la huella de carbono desde el punto de vista de la conservación del medio ambiente global, así como el aumento de la dureza de los entornos de trabajo, hacen que sea necesario que estas maquinarias, tales como grúas y camiones, funcionen de manera eficiente según los estándares industriales y resistan entornos de trabajo hostiles, especialmente en términos de resistencia a la corrosión; en consecuencia, es obligatorio el desarrollo de acero que tenga resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas aceptables.

[0003] Se han realizado intensos esfuerzos de investigación y desarrollo para desarrollar un producto de acero que tenga una resistencia a la corrosión adecuada que pueda soportar el duro entorno de trabajo y al mismo tiempo cumplir con los estándares industriales.

[0004] Por lo tanto, se han desarrollado aceros laminados en caliente que tienen una calamina terciaria para ofrecer un buen equilibrio entre las propiedades mecánicas y la utilidad en el duro entorno industrial, al tiempo que se cumplen los estrictos estándares ambientales. Dicha calamina terciaria se forma durante el procesamiento de laminado en caliente, después del desbaste, una vez que se extrae la calamina secundaria. La calamina formada durante el calentamiento del acero hasta temperaturas de laminación en el horno de recalentamiento se conoce como calamina primaria. El documento JP2011089166 divulga una placa de acero gruesa de alta resistencia a la tracción que tiene una característica excelente de inhibición de la penetración de hidrógeno que tiene una composición de acero que contiene, en masa, de 0,02 a <0,20 % de C, de 0,01 a 0,8 % de Si, de 0,5 a 2 % de Mn, de 0,1 a 5 % de Ni, de 0,005 a 0,1 % de Al, de 0,0005 a 0,008 % de N, $\leq 0,02$ % de P y $\leq 0,004$ % de S, y si se requiere, contiene uno o más tipos seleccionados entre Cu, Mo, Nb, V, Ti, Cr, W, Pb, B, Ca, REM y Mg, y el resto Fe con impurezas inevitables, en donde la superficie del acero está provista de una capa de calamina compuesta de hematita, magnetita y ≥ 50 % en masa de wustita.

[0005] El documento JP2014-031537 divulga una placa de acero laminada en caliente que contiene, en % en masa, C: 0,01 a 0,4 %, Si: 0,001 a 2,0 %, Mn: 0,01 a 3,0 %, P: 0,05 % o menos, S: 0,05 % o menos, Al: 0,3 % o menos, N: 0,01 % o menos y el resto Fe con impurezas inevitables, y tiene un grosor de calamina formada sobre una superficie de la placa de acero de 20 μm o menos, una relación entre una longitud de contacto con una ferrita de la placa de acero y magnetita con respecto a la longitud de contacto con la ferrita y la calamina en la dirección de laminación de 80 % o más y un diámetro de partícula promedio de magnetita de 3 μm o menos, este producto laminado en caliente tiene un tiempo de retención entre 400 °C y 450 °C durante 90 minutos o más, lo que requiere mucha energía, además tiene una gran cantidad de hematita que es perjudicial para la adhesión de la calamina.

[0006] El documento JP2004-346416 divulga una placa de acero laminada en caliente con calamina que tiene una adhesividad mejorada de manera reproducible y confiable, incluso cuando el material de acero tiene un contenido particularmente alto de Mn. La placa de acero laminada en caliente tiene una capa de calamina sobre la superficie, que comprende magnetita, contiene 0,3% o menos de MnFe_2O_4 en fracción de volumen y 1,0% o menos de (Fe, Mn)O en fracción de volumen, y tiene una tensión de compresión residual de 400 MPa o inferior. Pero la presencia de MnFe_2O_4 reduce la adherencia de la calamina incluso si el contenido de magnetita es alto. Por lo tanto, a la luz de las publicaciones mencionadas anteriormente, el propósito de la presente invención es poner a disposición productos de acero laminado en caliente con una excelente adhesividad de la calamina que simultáneamente tengan:

- una resistencia a la corrosión mejorada inferior al 20% de óxido rojo,
- una adhesividad de calamina igual o superior al 60% de reflectividad,
- una pureza de la superficie superior o igual al 65% de reflectividad.

[0007] Preferiblemente, dicho acero tiene una buena idoneidad para la conformación, en particular para el laminado, y una buena soldabilidad y corte.

[0008] Otro objetivo de la presente invención es también poner a disposición un procedimiento para la fabricación de estos productos que sea compatible con aplicaciones industriales convencionales y que no sea demasiado sensible con respecto a algunas pequeñas variaciones de los parámetros de fabricación.

[0009] El acero según la invención presenta una composición específica que se detallará a continuación.

[0010] El carbono está presente en el acero de la presente invención entre el 0,06% y 0,18%. El carbono está presente para asegurar cierta resistencia a la tracción. Sin embargo, cuando el carbono es inferior al 0,06%, dicho efecto por contención es insuficiente. Por otro lado, cuando el carbono es superior a 0,18%, un metal base y una zona afectada por el calor de la soldadura se degradan en tenacidad, y la soldabilidad se degrada significativamente. Por lo tanto, el contenido de carbono se limita a un valor del 0,06 al 0,18%.

[0011] El níquel está presente en el acero de la presente invención entre el 0,01% y 0,6%. El níquel tiene la función de mejorar la tenacidad y templabilidad del sustrato de acero. Sin embargo, el níquel también desempeña un papel importante en la formación de calamina adhesiva; se requiere un mínimo de 0,01% de níquel para la adhesión de la calamina; cuando el contenido de níquel supera el 0,6%, se reduce la eficiencia económica. Los límites preferibles para el contenido de níquel están entre 0,01% y 0,3%.

[0012] El cobre está presente en el acero de la presente invención entre el 0,001% y 2%. El cobre tiene la función de mejorar la resistencia mediante endurecimiento por solución y endurecimiento por precipitación del sustrato de acero. El cobre tiene una fuerte influencia en la formación de calamina, por lo tanto, se requiere un mínimo de 0,005% de cobre para asegurar una cantidad mínima de calamina en la superficie del acero y para impartir adherencia de la calamina. Sin embargo, cuando el contenido de cobre supera el 2%, tiende a producirse agrietamiento en el trabajo en caliente durante el calentamiento de un tocho de acero o la soldadura. Por lo tanto, cuando se añade cobre, el contenido se limita a 2% o menos. El contenido de cobre está presente preferiblemente entre 0,001% y 0,5%.

[0013] El cromo está presente en el acero de la presente invención entre el 0,001% y 2%. El cromo tiene la función de mejorar la resistencia y la tenacidad, y es excelente para impartir la propiedad de resistencia a altas temperaturas. Por lo tanto, cuando se pretende aumentar la resistencia de un material de acero, se añade cromo activamente, y en particular, se añade preferiblemente cromo en una cantidad de 0,01% o más para obtener una propiedad de resistencia a la tracción para el sustrato de acero. El cromo es ventajoso para la adhesión de calamina, en particular a la wustita, ya que el cromo tiene un efecto de anclaje sobre la wustita. Sin embargo, cuando el contenido de cromo supera el 2%, se degrada la soldabilidad. Por lo tanto, cuando se añade cromo, el contenido se limita a 2% o menos. El límite preferible para el cromo para la presente invención es entre 0,01% y 0,3%.

[0014] El silicio está presente en el acero de la presente invención entre 0,001% y 0,8%. El silicio está presente como agente desoxidante en una etapa de fabricación del acero y como elemento para mejorar la resistencia. Sin embargo, cuando el silicio es inferior a 0,01%, dicho efecto por contención es insuficiente. Por otro lado, cuando el silicio es superior a 0,8% aumenta la formación de fayalita que afecta a la homogeneidad de la calamina. El silicio puede estar preferentemente entre 0,01% y 0,5% y más preferentemente entre 0,01% y 0,4%.

[0015] El nitrógeno está presente en el acero de la presente invención entre 0% y 0,008%. El nitrógeno se añade porque refina una estructura formando nitruros con titanio o similares y, por tanto, mejora la tenacidad del metal base y de la zona afectada por el calor de la soldadura. Cuando se añade nitrógeno en una cantidad inferior al 0,0005%, no se consigue el efecto de refinar una estructura de forma suficiente y, por otro lado, cuando se añade nitrógeno en una cantidad superior al 0,008%, aumenta la cantidad de nitrógeno disuelto y, por tanto, se degrada la tenacidad del metal base y de la zona afectada por el calor de la soldadura. Por tanto, el contenido preferido de nitrógeno se limita a entre 0,0005 y 0,008%.

[0016] Tanto el fósforo como el azufre son elementos de impureza y pueden estar presentes hasta en un 0,03 %; por encima de esta cantidad no se puede obtener un metal base en buen estado ni una unión de soldadura en buen estado. Por lo tanto, el contenido de fósforo y azufre está limitado a un 0,03 % o menos. Sin embargo, para el azufre, se especifica preferiblemente que sea de $0,0004 \% \leq S \leq 0,0025 \%$ y para el fósforo los límites preferibles están entre 0 % y 0,02 %.

[0017] El molibdeno está presente en el acero de la presente invención entre 0,001% y 0,5%. El molibdeno tiene la función de mejorar la resistencia a la corrosión de la calamina y la resistencia del acero, además, mejora la adhesividad de la calamina. Cuando se añade molibdeno en una cantidad superior al 0,5%, se reduce la eficiencia económica. Por lo tanto, cuando se añade molibdeno, el contenido se limita a entre 0,001 y 0,3%.

[0018] El niobio mejora la resistencia como elemento de microaleación, además, atrapa el hidrógeno difusible mediante la formación de carburos, nitruros o nitruros de carbono, de modo que mejora la propiedad de resistencia a la fractura retardada. Cuando se añade niobio en una cantidad inferior al 0,001 %, dicho efecto es insuficiente y, por otro lado, cuando se añade en una cantidad superior al 0,1 %, se degrada la tenacidad de una zona afectada por el calor de la soldadura. Por lo tanto, cuando se añade niobio, el contenido se limita a entre el 0,001 y el 0,1 %.

[0019] El vanadio mejora la resistencia del acero como elemento de microaleación al atrapar hidrógeno difusible mediante la formación de carburos, nitruros o nitruros de carbono. Cuando se añade vanadio en una cantidad inferior al 0,001 %, dicho efecto es insuficiente y, por otro lado, cuando se añade en una cantidad superior al 0,5 %, se degrada la tenacidad de una zona afectada por el calor de soldadura. Por lo tanto, cuando se añade vanadio, el contenido se limita a entre el 0,001 y el 0,5 %. El límite preferible para el vanadio es entre el 0,001 % y el 0,3 %.

[0020] El titanio está presente en el acero de la presente invención entre 0,001% y 0,1%. El titanio se utiliza para nitruros que confieren resistencia al acero de la presente invención. Sin embargo, cuando se añade titanio en una cantidad inferior a 0,001%, dicho efecto es insuficiente y, por otro lado, cuando se añade en una cantidad superior a 0,1%, se degrada la tenacidad del acero. Por lo tanto, cuando se añade titanio, el contenido se limita a entre 0,001 y 0,1%.

[0021] El manganeso está presente para asegurar cierta resistencia a la tracción. Sin embargo, cuando el manganeso es inferior al 0,2%, dicho efecto por contención es insuficiente. Por otro lado, cuando el manganeso es superior al 2%, la soldabilidad se degrada significativamente. El contenido de manganeso de la presente invención ayuda a la formación de wustita y su estabilización en la calamina, mejorando así la adhesión de la calamina. Pero cuando el contenido de manganeso es superior al 2%, se forma $MnFe_2O_4$, que es perjudicial para la adhesión de la calamina, por lo que el límite preferible de manganeso para la presente invención es del 0,2% al 1,8% y, más preferiblemente, entre el 0,5% y el 1,5%.

[0022] El aluminio es un elemento opcional para la presente invención y puede estar presente entre 0,005% y 0,1%. El aluminio se añade como agente desoxidante y, además, tiene un efecto sobre el refinamiento del acero de la presente invención. Sin embargo, cuando el contenido de aluminio es inferior a 0,005%, dicho efecto por contención es insuficiente. Por otro lado, cuando el contenido de aluminio es superior a 0,1%, la pureza y la calidad de la superficie del acero se deterioran. Por lo tanto, el contenido de aluminio se limita a entre 0,005 y 0,1%.

[0023] El boro es un elemento opcional para el acero de la presente invención y está presente en el acero entre 0% y 0,003%. El boro tiene la función de mejorar la templabilidad. Sin embargo, cuando el contenido de boro supera el 0,003%, la tenacidad se degrada. Por lo tanto, cuando se añade boro, el contenido se limita a 0,003% o menos.

[0024] El calcio es un elemento opcional y se utiliza para controlar las inclusiones a base de sulfuro. Sin embargo, cuando se añade calcio en una cantidad superior al 0,01 %, se produce una reducción de la pureza. Por lo tanto, cuando se añade calcio, el contenido se limita a 0,01 % o menos.

[0025] El magnesio es un elemento opcional y se utiliza para mejorar la soldabilidad del acero y está limitado a una cantidad de 0,010%.

[0026] La calamina de la presente invención es una calamina terciaria que se desarrolla en la superficie de la banda de acero durante el enfriamiento después del laminado en caliente, así como durante el bobinado y el enfriamiento después del bobinado hasta 450 °C y tiene un grosor entre 5 micrones y 40 micrones. La calamina comprende ferrita y magnetita y opcionalmente puede contener hematita y wustita. La función específica y el significado de todos los componentes se explican en este documento para una comprensión profunda de la presente invención.

[0027] Inicialmente, se forma una capa de óxido de wustita debido a la abundancia de oxígeno disponible después de terminar el laminado; la wustita se forma adyacente al sustrato de acero, mientras que la capa de hematita se forma por encima del mismo. Pero después del bobinado, el acceso al oxígeno es limitado, por lo que la wustita se consume y reacciona con el hierro para formar dos capas de óxido distintas:

- una capa de magnetita dispersa con ferrita adyacente al sustrato de acero y
- se forma una capa de óxido de wustita justo encima.

[0028] Controlando el grosor y las composiciones de estas calaminas, se pueden lograr propiedades mecánicas y de uso deseadas. La calamina de la presente invención comprende una cantidad total de magnetita y ferrita de más del 50 % en fracción de área, entre el 0 % y el 50 % de wustita y hasta un máximo del 10 % de hematita.

[0029] La magnetita y la ferrita están presentes de forma acumulativa en la calamina terciaria en una cantidad del 50 % o más. En una realización preferida, las cantidades acumuladas de magnetita y ferrita son del 70 % o más y el contenido de magnetita es superior al 30 %. La capa de calamina de óxido de magnetita se forma adyacente al sustrato de acero que se forma durante el bobinado hasta una temperatura de 450 °C. En esta capa de magnetita, la ferrita se dispersa y debido a la presencia de estas partículas, la capa de magnetita confiere adhesión a la calamina. La presencia de magnetita en la calamina terciaria se muestra en la Figura 1, en la que se muestra la presencia de magnetita con una ferrita dispersa en la misma. La ferrita está presente al menos en un 25 % en la calamina terciaria de la presente invención. La ferrita tiene una estructura BCC y su dureza está generalmente entre 75BHN y 95BHN. La ferrita se dispersa en la capa de magnetita y le confiere la propiedad de adhesión de la calamina, esto también se muestra en la Figura 1. La ferrita se forma durante el proceso de descomposición de la wustita en magnetita, ya que durante esta reacción el hierro del sustrato de acero reacciona con la wustita debido a la falta de oxígeno y forma magnetita y ferrita.

[0030] La wustita puede estar presente entre un 0% y un 50% en la calamina de la presente invención. La wustita es la fase de óxido rica en hierro más blanda con una fórmula FeO . La wustita tiene un sistema cristalino isométrico-hexoctahédrico con una dureza entre 5 y 5,5 en la escala de Mohs, mientras que la wustita es dúctil a alta temperatura, por lo que ayuda durante las operaciones de soldadura y corte, pero a una temperatura más baja es muy dura y estable, lo que confiere a la capa de óxido de la presente invención resistencia a la abrasión y a la corrosión. La

presencia de wustita en una cantidad superior al 50% deteriora las propiedades de adherencia y resistencia a la corrosión de la calamina de la presente invención.

[0031] La hematita puede estar presente en una cantidad de 0% a 10% en la calamina de la presente invención. Este componente, cuando está presente, generalmente constituye la capa más superior de la calamina. La hematita no está destinada a ser un componente de la presente invención, pero puede hacerlo debido a los parámetros de procesamiento. No confiere ningún impacto hasta el 10%, pero por encima del 10% es perjudicial para la adhesión de la calamina de la presente invención.

[0032] A continuación se describe el procedimiento de fabricación del producto de acero según la invención.

[0033] La fundición de un producto semiacabado puede realizarse en forma de lingotes o en forma de planchas ("slabs") delgadas o tiras delgadas, es decir con un grosor que varía desde aproximadamente 220 mm para planchas hasta varias decenas de milímetros para tiras o planchas delgadas.

[0034] Con el fin de simplificar, la siguiente descripción se centrará en planchas como producto semiacabado. Una plancha que tiene la composición química descrita anteriormente se fabrica mediante colada continua y se proporciona para un procesamiento posterior según el procedimiento de fabricación de la invención. En este caso, la plancha se puede utilizar a alta temperatura durante la colada continua o se puede enfriar primero hasta temperatura ambiente y a continuación recalentar.

[0035] La temperatura de la plancha que se somete al laminado en caliente es preferiblemente superior al punto Ac3 y al menos superior a 1000° C y debe ser inferior a 1280° C. Las temperaturas mencionadas en el presente documento se estipulan para garantizar que en todos los puntos de la plancha se alcance el rango austenítico. En caso de que la temperatura de la plancha sea inferior a 1000° C, se impone una carga excesiva en un laminador y, además, la temperatura del acero puede disminuir hasta una temperatura de transformación de ferrita durante el laminado. Por lo tanto, para garantizar que el laminado se realice en una zona austenítica completa, el recalentamiento debe realizarse por encima de 1000° C. Además, la temperatura no debe ser superior a 1280° C para evitar el crecimiento adverso del grano austenítico que da como resultado un grano de ferrita grueso que disminuye la capacidad de estos granos para recrystalizarse durante el laminado en caliente. Además, la temperatura superior a 1280° C aumenta el riesgo de formación de óxidos de capa gruesa que son perjudiciales durante el laminado en caliente.

[0036] La temperatura de laminado de acabado debe ser superior a 800 °C y preferiblemente superior a 840 °C. Es necesario tener una temperatura de laminado de acabado superior a 800 °C para garantizar que el acero sometido a laminado en caliente se lamine en una zona austenítica completa y que la temperatura sea suficientemente alta a la salida del laminado de acabado para tener una formación adecuada de calamina y también para garantizar un grosor de calamina mínimo de 5 micrones. El grosor final de la lámina de acero laminada en caliente después del laminado en caliente está entre 2 mm y 20 mm.

[0037] La lámina de acero laminada en caliente obtenida de esta manera se enfría a continuación con una velocidad de enfriamiento de 2 °C/s y 30 °C/s hasta una temperatura de bobinado inferior o igual a 650 °C para obtener el componente requerido de la calamina de la presente invención. La velocidad de enfriamiento no debe ser superior a 30 °C/s para evitar el deterioro en la formación de calamina tanto en términos de componente como de grosor de la calamina. La temperatura de bobinado debe ser inferior a 650 °C porque por encima de esa temperatura, puede haber un riesgo de formación excesiva de óxidos ricos en oxígeno que deterioran la adhesividad de la calamina, así como también son perjudiciales para otras propiedades mecánicas, tales como la rugosidad y ductilidad de la capa de calamina. La temperatura de bobinado preferida para la lámina de acero laminada en caliente de la presente invención está entre 550 °C y 650 °C y el intervalo de velocidad de enfriamiento preferido después del laminado en caliente es de 2 a 15 °C/s.

[0038] Posteriormente, la lámina de acero laminada en caliente se deja enfriar hasta temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento que preferiblemente no es mayor a 10° C/s para proporcionar tiempo a temperaturas entre 450° C y 550° C para permitir que la capa de magnetita con hierro disperso se forme en oxígeno limitado para transformarse a partir de wustita.

[0039] Posteriormente, el producto de acero laminado en caliente se enfría a una velocidad de enfriamiento inferior a 2 °C/s hasta la temperatura ambiente y, preferiblemente, la velocidad de enfriamiento después del bobinado está entre 0,0001 °C/s y 1 °C/s y, más preferiblemente, la velocidad de enfriamiento después del bobinado está entre 0,0001 °C/s y 0,5 °C/s. Estas velocidades de enfriamiento lentas se logran manteniendo el producto de acero laminado en caliente en forma de bobina enfriando el producto de acero laminado en caliente en un área cerrada o bajo cubierta. Cuando el producto de acero laminado en caliente alcanza la temperatura ambiente después del enfriamiento, se obtiene la lámina de acero de alta resistencia con una excelente adhesividad de la calamina.

Ejemplos

[0040] Las siguientes pruebas, ejemplos, ejemplificaciones figurativas y tablas que se presentan en este documento no son de naturaleza restrictiva y deben considerarse solo con fines ilustrativos, y mostrarán las características ventajosas de la presente invención y expondrán el significado de los parámetros de proceso elegidos por los inventores después de extensos experimentos y establecerán además las propiedades que se pueden lograr con el acero de la presente invención.

5

[0041] Las composiciones de las láminas de acero de las muestras de prueba se recogen en la Tabla 1, donde las láminas de acero se fabrican de acuerdo con los parámetros de proceso recogidos, respectivamente, en la Tabla 2. La Tabla 3 muestra los microconstituyentes de la calamina terciaria obtenida y la Tabla 4 muestra el resultado de las evaluaciones de las propiedades de uso.

10

Tabla 1 - Composiciones de acero

La Tabla 1 se incluye en el presente documento solamente para demostrar el hecho de que se puede formar calamina adhesiva en varias composiciones de acero que se adhieren a los parámetros de procedimiento prescritos por la presente invención. Estas composiciones de acero no deben tratarse como de naturaleza exhaustiva, ya que son meramente ejemplos.

La Tabla 1 representa los aceros con las composiciones expresadas en porcentajes en peso.

| Muestras de acero | C | Ni | Cu | Cr | Si | N | S | P | Mo | Nb | V | Ti | B |
|----------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| Muestra 1 | 0,079 | 0,043 | 0,023 | 0,048 | 0,017 | 0,065 | 0,0035 | 0,011 | 0,0065 | 0,056 | 0,0055 | 0,036 | 0,0002 |
| Muestra 2 | 0,079 | 0,042 | 0,0411 | 0,043 | 0,019 | 0,065 | 0,0037 | 0,0079 | 0,0070 | 0,073 | 0,0072 | 0,06 | 0,0003 |
| Muestra 3 | 0,068 | 0,027 | 0,015 | 0,028 | 0,016 | 0,062 | 0,002 | 0,0081 | 0,0051 | 0,072 | 0,0051 | 0,078 | 0,001 |
| Muestra 4 | 0,073 | 0,012 | 0,019 | 0,032 | 0,011 | 0,058 | 0,0032 | 0,016 | 0,0011 | 0,03 | 0,0025 | 0,0017 | 0,001 |

Tabla 2 - Parámetros del procedimiento

La Tabla 2 del presente documento detalla los parámetros de procedimiento implementados sobre muestras de acero de la Tabla 1.

| Muestras de acero | Temperatura de recalentamiento (°C) | Temperatura de acabado (°C) | Velocidad de enfriamiento antes del bobinado (°C/s) | Grosor (mm) | Tiempo desde acabado hasta bobinado (s) | Temperatura de bobinado (°C) | Velocidad de enfriamiento después del bobinado (°C/s) | Grosor de calamina (micrones) |
|-------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---|-------------|---|------------------------------|---|-------------------------------|
| Muestra 1 | 1250 | 924 | 6,7 | 6 | 30 | 590 | 0,005 | 8,5 |
| Muestra 2 | 1220 | 846 | 5,3 | 6 | 35 | 640 | 0,01 | 8,3 |
| Muestra 3 | 1220 | 846 | 5,3 | 8 | 33 | 640 | 0,006 | 10,7 |
| Muestra 4 | 1250 | 924 | 8,7 | 4 | 30 | 590 | 0,008 | 9,1 |

Tabla 3 - Microconstituyentes de la calamina adhesiva

La Tabla 3 muestra los resultados de las pruebas llevadas a cabo de acuerdo con los estándares en diferentes microscopios, tales como microscopio electrónico de barrido para determinar la composición de microconstituyentes de la calamina adhesiva de la invención y de referencia.

Los resultados se establecen en porcentaje de área; se observó que todos los ejemplos de la invención tienen microconstituyentes dentro de los límites prescritos.

| Muestra de acero | Magnetita | Ferrita | Wustita | Hematita | Magnetita + Ferrita |
|------------------|-----------|---------|---------|----------|---------------------|
| Muestra 1 | 50 | 40 | 9 | 1 | 90 |
| Muestra 2 | 40 | 30 | 25 | 5 | 70 |
| Muestra 3 | 31 | 25 | 41 | 3 | 56 |
| Muestra 4 | 48 | 40 | 12 | 0 | 88 |

5

Tabla 4 - Propiedades mecánicas

La Tabla 4 ejemplifica las propiedades de uso de la calamina de la invención. La adhesión de la calamina y la pureza de la calamina se analizan mediante la prueba de Scotch en la que en esta prueba la pureza de superficie se mide mediante la aplicación de una cinta sobre la superficie que recoge el polvo y la calamina suelta. A continuación, esta cinta se coloca sobre un papel blanco y se mide la reflectividad o la blancura. Para medir la adhesividad, se aplica una cinta adhesiva a la longitud completa de una probeta para tracción. A continuación, la probeta es sujeta por la máquina para la prueba de tracción y se estira hasta 0,2% de alargamiento. A continuación, la cinta se extrae con precaución y se pega a un papel blanco donde se mide la reflectividad de manera similar al caso de evaluación de pureza de superficie.

Para evaluar esta resistencia a la corrosión, se llevó a cabo una prueba de humedad constante de acuerdo con NBN EN ISO 6270-2 durante un periodo de 500 horas. Después de esta prueba, se evaluó el porcentaje de óxido rojo presente sobre la superficie utilizando un software de análisis de imágenes.

A partir de ahora se tabula en el presente documento el resultado de varias pruebas mecánicas realizadas de acuerdo con los estándares:

| Muestra de acero | Adhesión de calamina (% de reflectividad) | Resistencia a corrosión (% de óxido rojo) | Pureza de superficie (% de reflectividad) |
|------------------|---|---|---|
| Muestra 1 | 85 | 0,2 | 91 |
| Muestra 2 | 82 | 1,8 | 86 |
| Muestra 3 | 81 | 2,3 | 85 |
| Muestra 4 | 84 | 1,1 | 89 |

[0042] Los ejemplos muestran que las láminas de acero laminadas en caliente según la invención presentan todas las propiedades buscadas gracias a su composición específica y a los microconstituyentes de la calamina terciaria de la presente invención.

10

REIVINDICACIONES

1. Producto de acero laminado en caliente que tiene una composición que comprende en porcentaje en peso:

- 5 0,06% ≤ Carbono ≤ 0,18%
 0,01% ≤ Níquel ≤ 0,6%
 0,001% ≤ Cobre ≤ 2%
 0,001% ≤ Cromo ≤ 2%
 0,001% ≤ Silicio ≤ 0,8%
 0% ≤ Nitrógeno ≤ 0,008%
 10 0% ≤ Fósforo ≤ 0,03%
 0% ≤ Azufre ≤ 0,03%
 0,001% ≤ Molibdeno ≤ 0,5%
 0,001% ≤ Niobio ≤ 0,1%
 0,001% ≤ Vanadio ≤ 0,5%
 15 0,001% ≤ Titanio ≤ 0,1%

y puede contener uno o más de los siguientes elementos opcionales

- 20 0,2 % ≤ Manganeso ≤ 2%
 0 005% ≤ Aluminio ≤ 0,1 %
 0% ≤ Boro ≤ 0,003%
 0% ≤ Calcio ≤ 0,01%
 0% ≤ Magnesio ≤ 0,010%

25 estando el resto de la composición compuesta de hierro e impurezas inevitables causadas por el procesamiento, teniendo dicho producto una capa de calamina terciaria que comprende, en fracción de área, una cantidad total de al menos 50% de magnetita y ferrita, en la que la ferrita es al menos 25%, 0% a 50% de wustita y 0% a 10% de hematita, teniendo dicha capa de calamina un grosor entre 5 micrones y 40 micrones.

30 2. Producto de acero laminado en caliente, según la reivindicación 1, en el que la composición incluye de 0,01% a 0,5% de silicio.

35 3. Producto de acero laminado en caliente, según la reivindicación 3, en el que la composición incluye de 0,1% a 0,3% de níquel.

4. Producto de acero laminado en caliente, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición incluye de 0,1% a 0,5% de cobre.

40 5. Producto de acero laminado en caliente, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición incluye de 0,01% a 0,3% de cromo.

6. Producto de acero laminado en caliente, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las cantidades totales de magnetita y ferrita son mayores o iguales al 80% y el porcentaje de magnetita es superior al 30%.

45 7. Producto de acero laminado en caliente, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el contenido de wustita es inferior o igual al 45%.

50 8. Producto de acero laminado en caliente, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha lámina de acero tiene un porcentaje de óxido rojo, medido según el procedimiento de la descripción, respectivamente NBN EN ISO 6270-2, de 20% o menos, y una adhesividad de calamina de 80% o más.

55 9. Producto de acero laminado en caliente según la reivindicación 9, en el que dicho producto de acero tiene un porcentaje de óxido rojo, medido según el procedimiento de la descripción, respectivamente NBN EN ISO 6270-2, de 15% o menos, y una pureza de calamina de 80% o más.

10. Procedimiento de fabricación de un producto de acero laminado en caliente que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- proporcionar una composición de acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
 - recalentar dicho producto semiacabado hasta una temperatura entre 1000°C y 1280°C;
 60 - laminar dicho producto semiacabado completamente en el rango austenítico en el que la temperatura de acabado del laminado en caliente será superior o igual a 800°C para obtener una lámina de acero laminada en caliente con un grosor entre 2 mm y 20 mm;
 - enfriar la lámina de acero laminada en caliente a una velocidad de enfriamiento de 2 a 30°C/s hasta una temperatura de bobinado inferior o igual a 650°C; y bobinar dicha lámina laminada en caliente;
 65 - enfriar dicha lámina laminada en caliente hasta temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento inferior a 2°C/s para obtener un producto de acero laminado en caliente.

11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que la temperatura de bobinado está entre 550°C y 650°C.
- 5 12. Procedimiento, según la reivindicación 10 o 11, en el que la temperatura de laminado de acabado es superior a 840 °C.
13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, en el que la velocidad de enfriamiento después del laminado en caliente está entre 2°C/s y 15°C/s.
- 10 14. Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que la velocidad de enfriamiento después del bobinado está entre 0,0001 °C/s y 1 °C/s.
- 15 15. Procedimiento, según la reivindicación 14, en el que la velocidad de enfriamiento después del bobinado está entre 0,0001 °C/s y 0,5 °C/s.