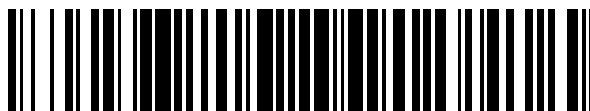


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 891 601**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01)	C22C 38/48	(2006.01)
C22C 38/02	(2006.01)	C22C 38/50	(2006.01)
C22C 38/04	(2006.01)	C22C 38/54	(2006.01)
C22C 38/06	(2006.01)	C22C 38/58	(2006.01)
C22C 38/22	(2006.01)	C21D 8/02	(2006.01)
C22C 38/24	(2006.01)	C21D 9/46	(2006.01)
C22C 38/26	(2006.01)	C23C 2/06	(2006.01)
C22C 38/32	(2006.01)	B32B 15/01	(2006.01)
C22C 38/44	(2006.01)		
C22C 38/46	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2013 PCT/EP2013/001017**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13149734**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2013 E 13715142 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.07.2021 EP 2834383**

54 Título: **Tira de acero que presenta bajo contenido de Si**

30 Prioridad:

05.04.2012 EP 12002492

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.01.2022

73 Titular/es:

**TATA STEEL IJMUIDEN B.V. (100.0%)
Wenckebachstraat1
NL-1951 JZ VELSEN-NOORD, NL**

72 Inventor/es:

**JANSEN, EGBERT;
SPAN, EDWARD ANTON FREDERIK;
MOSTERT, RICHARD y
KOP, THEO ARNOLD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 891 601 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

Tira de acero que presenta bajo contenido de Si

La invención se refiere a una tira de acero que presenta bajo contenido de silicio, en particular, una tira de acero galvanizado por inmersión en caliente, más particularmente, una tira de acero de doble fase o fase compleja galvanizada por inmersión en caliente.

La tira de acero de doble fase (DP) que presenta propiedades equilibradas en cuanto a resistencia y ductilidad (conformabilidad) se conoce bien en la técnica. En las tiras de acero laminadas en frío de DP, el silicio es un elemento de aleación muy común por razones de reducción y/o control de costes, fortalecimiento de disoluciones sólidas, evitando la precipitación de carburos, lo cual es favorable en vista de la ductilidad (elongación). Sin embargo, el Si induce problemas relacionados con la superficie.

Los óxidos de Si formados durante el procesamiento en el molino de tiras en caliente y en la línea de recocido aumentan el riesgo de aparición de las denominadas "rayas de tigre", que afectan el aspecto y la capacidad de recubrimiento. Por tanto, comúnmente, el uso de silicio en acero de DP está restringido, especialmente en acero de DP galvanizado por inmersión en caliente (HDG). Por lo general, el contenido de Si en el acero de DP es de 0,2-0,3% en peso en láminas de DP HDG y 0,2-0,5% en peso en láminas de acero sin recubrimiento.

A partir del documento EP 2169091 A1 se conoce una lámina de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia con bajo límite elástico. La composición del acero comprende, en porcentaje de masa, 0,01-0,12% de C, el 0,2% o menos de Si, menos del 2% de Mn, el 0,04% o menos de P, el 0,02% o menos de S, el 0,3% o menos de sol. Al, el 0,01% o menos de N, 0,3-2% de Cr, cumpliendo también la condición $2,1 \leq [\text{Mn}] \leq 3$ y $0,24 \leq [\% \text{Cr}] / [\% \text{Mn}]$, siendo el equilibrio hierro e impurezas inevitables. La microestructura de acero está compuesta por ferrita y una segunda fase, en la que la relación de área de la segunda fase es el 2-25%, la relación de área de la perlita o la bainita en la segunda fase es el 0-20%, el diámetro promedio del grano de la segunda fase es de 0,9-7 micrómetros y la relación de área de granos con un diámetro de grano de menos de 0,8 micrómetros en la segunda fase es inferior al 15%. La composición del acero se muestra a modo de ejemplo mediante una serie de ejemplos en base a una filosofía de aleación de Si bajo y de Al bajo.

El documento EP2434027A1 da a conocer un material de acero para soldadura con alto aporte de calor. El material de acero presenta una composición que contiene (en % de masa) del 0,03 al 0,08% de C, del 0,01 al 0,15% de Si, del 1,8 al 2,6% de Mn, el 0,012% o menos de P, del 0,0005 al 0,0040% de S, del 0,005 al 0,1% de Al, del 0,003 al 0,03% de Nb, del 0,003 al 0,03% de Ti, del 0,0025 al 0,0070% de N y del 0,0003 al 0,0025% de B, en donde un equivalente de carbono Ceq se encuentra dentro de un intervalo entre 0,33 y 0,45.

El documento internacional WO2008/102009A1 da a conocer una tira de acero de alta resistencia laminada en frío y recocida de manera continuada que comprende (en % de peso): 0,04-0,30% de C, 1,0-3,5% de Mn, 0-1,0% de Si, 0-2,0% de Al, 0-1,0% de Cr, 0-0,02% de P, 0-0,01% de S, 0-0,25% de V, 0-0,1% de Nb, 0-0,20% de Ti, 0-0,015% de N, 0-0,010% de B e impurezas inevitables, siendo el equilibrio hierro. La tira está dotada de una capa de recubrimiento de aleación de zinc galvanizada por inmersión en caliente o galvanizada por recocido, en donde la aleación de zinc consiste en 0,3 - 4,0% de Mg y 0,05 - 6,0% de Al; opcionalmente, como máximo el 0,2% de uno o más elementos adicionales; impurezas inevitables; siendo el resto zinc.

El documento EP2447390A1, que es técnica anterior en virtud del artículo 54(3) EPC, da a conocer una lámina de acero galvanizado de alta resistencia que contiene (en % de peso) más del 0,015% a menos del 0,10% de C, el 0,5% o menos de Si, del 1,0% al 1,9% de Mn, del 0,015% al 0,050% de P, el 0,03% o menos de S, del 0,01% al 0,5% de sol. Al, el 0,005% o menos de N, menos del 0,40% de Cr, el 0,005% o menos de B, menos del 0,15% de Mo, el 0,4% o menos de V, y menos del 0,020% de Ti, en donde la composición cumple adicionalmente las condiciones $2,2:5[\text{Mn}] < 3,1$, $[\% \text{Mn}] + 3,3[\% \text{Mo}] \leq 1,9$ y $[\% \text{Mn}] + 3,3[\% \text{Mo}] / (1,3[\% \text{Cr}] + 8[\% \text{P}] + 150\text{B}^*) < 3,5$.

El documento JP2007092126 da a conocer una lámina de acero delgada que presenta una composición (en % de peso), que comprende C: del 0,05 al 0,15%, Si: el 0,3% o menos, Mn: del 1,5 al 2,5%, P: el 0,05% o menos, S: el 0,01% o menos, Al: el 1,0% o menos, N: el 0,01% o menos, Nb: del 0,02 al 0,1%, en donde el equilibrio está compuesto por Fe e impurezas inevitables, y el contenido de C, N, Nb cumple la fórmula $\text{Nb} - (92,9/14) * \text{N} \geq 0,02$ (1) $\text{C} - (12/92,9) * \text{Nb} - 1 \geq 0,01$ (2) en donde $\text{Nb} - 1 = \text{Nb} - (92,9/14) * \text{N}$. La lámina de acero presenta una microestructura que comprende una fase ferrita del 60 al 90% por área y una fase martensita del 10 al 40%, en donde la relación de área total de la fase ferrita y la fase martensita es ≥ 95 . La lámina presenta una resistencia a la tracción de 590 MPa o más

El documento internacional WO2011/152017A1 da a conocer una lámina de acero, que comprende en % de masa: C: igual a o superior al 0,05% e inferior al 0,12%; P: del 0,001 al 0,040%; y S: igual a o inferior al 0,0050%, en donde una capa superficial de lámina de acero, que constituye una parte de la lámina de acero hasta una profundidad de 10 μm medida desde cada superficie de la lámina de acero, presenta una estructura que contiene más del 70% de fase ferrita por fracción volumétrica y una parte de capa interior de lámina de acero, en el lado interior a partir de la profundidad de 10 μm medida desde cada superficie, presenta una estructura que contiene del 20 al 70% en fracción volumétrica de fase ferrita con un tamaño promedio de grano cristalino igual a o inferior a 5 μm . La lámina de acero presenta una

resistencia a la tracción igual a o superior a 980 MPa, y la lámina de acero presenta una capa galvanizada sobre una superficie de la misma.

5 El documento JP2011219812A da a conocer una lámina de acero que puede fabricarse sin devanado a temperatura ambiente después del laminado en caliente. La composición comprende, en % de peso, C: 0,05-0,15%, Si: el 0,1% o menos, Mn: 1,4-2,5%, Al: el 1,2% o menos, Ti: 0,02-0,06%, Cr: del 0,2 al 0,8%, P: el 0,05% o menos S: el 0,005% o menos, N: el 0,01% o menos, siendo el equilibrio Fe e impurezas inevitables La resistencia a la tracción es de 780 MPa o más. La microestructura comprende ferrita, bainita con una relación de área del 60% o más y una fase martensita del 10% o menos.

10 El documento JPH 11293396 da a conocer una lámina de acero galvanizado por inmersión en caliente que se produce utilizando, como sustrato, una lámina de acero laminada en frío que presenta una composición que contiene, en peso, 0,06-0,18% de C, $\leq 1,5\%$ de Si, 1,4-2,3% de Mn, 0,2-0,6% de Cr, $\leq 0,05\%$ de P, 0,010-0,100% de sol. Al, $\leq 0,01\%$ de S y $\leq 0,01\%$ de N, y la estructura de lámina de acero consiste en $\geq 5\%$ por relación de área, en total, de fase martensítica, fase bainítica y fase austenítica retenida y fase perlítica y fase ferrítica de equilibrio.

15 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de acero, tal como una composición de acero de doble fase (DP) o fase compleja (CP), que combine las propiedades de microestructura deseadas en cuanto a resistencia y ductilidad con una calidad superficial suficiente, evitando en particular la aparición de rayas de tigre.

Otro objeto de la invención es proporcionar una composición de acero de este tipo que presente una buena capacidad de recubrimiento.

20 Según la invención, se proporciona una tira de acero que presenta una resistencia a la tracción final R_m en la categoría de acero de 600 MPa, que presenta una composición y una microestructura tal como se definen en la reivindicación 1.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la composición de acero según la invención no muestra rayas de tigre a un nivel aceptable de propiedades de resistencia y conformabilidad comparables a las tiras de acero de DP tradicionales (HDG) al nivel de 600 MPa.

25 En cuanto a los aspectos metalúrgicos, se considera que se aplican las siguientes pautas:

C es 0,08-0,11%, en vista de la soldabilidad por puntos. Si C se encuentra por debajo del 0,08%, entonces el contenido de carbono es demasiado bajo para crear microestructuras de DP o CP.

30 Si es como máximo el 0,1%. El Si ha demostrado ser el principal factor responsable de las rayas tigre. Con el fin de evitar el riesgo de que se produzcan estos defectos superficiales de manera segura, la cantidad se limita a un máximo del 0,1%. Preferiblemente, el contenido de Si se encuentra en el intervalo de 0,02-0,08%.

35 Por lo general, la adición de Al y Si presenta un efecto beneficioso similar sobre la conformabilidad de los aceros. Sin embargo, en vista de las rayas de tigre, Al tiene un efecto insignificante. Por lo tanto, Al se encuentra en el intervalo de 0,01-1,50%, tal como 0,01-1,10%. Preferiblemente, la cantidad mínima de Al es superior al 0,1%, más preferiblemente más de aproximadamente el 0,2%, y el contenido de Al es ventajosamente inferior al 0,5%, tal como de aproximadamente el 0,3%. Mn está presente a un nivel del 1,70-2,20%, preferiblemente 1,70-1,95, compensando de este modo la reducción de la resistencia provocada por el bajo contenido de Si. Cr, Mo y Ni también están presentes por razones de resistencia y endurecimiento que determinan la microestructura de DP o CP de la tira de acero de la invención. Según la invención, la suma total de estos elementos es de al menos el 0,5%. Las cantidades de los elementos individuales son

40 Cr 0,40-0,70%, preferiblemente 0,5-0,6%;

Mo como máximo del 0,3%, preferiblemente menos del 0,01%; y

Ni 0-1,0%, preferiblemente 0-0,05%.

45 La composición de la tira de acero puede comprender opcionalmente otros elementos de aleación en pequeñas cantidades. La suma de impurezas inevitables y otros elementos de aleación es ventajosamente inferior al 1,25%. Los límites superiores de los elementos de aleación adicionales y las impurezas individuales son

P opcionalmente más del 0,005% y como máximo del 0,05%

N como máximo del 0,015%

Nb como máximo del 0,005%

Ti como máximo del 0,1%

V como máximo del 0,1%

B como máximo del 0,01%.

La tira de acero según la invención presenta una microestructura que consiste en martensita 2-50%, preferiblemente al menos un 5%; ferrita 50-98%; y perlita menos del 3%, preferiblemente de aproximadamente el 0%. Ventajosamente, el tamaño del grano es de aproximadamente 30 micrómetros o menos.

5 En una realización preferida, la tira de acero se recubre con un recubrimiento que comprende Zn. Aunque el recubrimiento puede aplicarse de diversas maneras, se prefiere galvanizado por inmersión en caliente utilizando un baño de recubrimiento de GI habitual. También pueden aplicarse otros recubrimientos de Zn. Un ejemplo comprende un recubrimiento de aleación de Zn según el documento internacional WO 2008102009, en particular, una capa de recubrimiento de aleación de zinc que consiste en 0,3 - 4,0% de Mg y 0,05% - 6,0% de Al y, opcionalmente, como máximo el 0,2% de uno o más elementos adicionales junto con impurezas inevitables y siendo el resto zinc. Un
10 elemento adicional agregado típicamente en una pequeña cantidad de menos del 0,2% en peso podría seleccionarse del grupo que comprende Pb o Sb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr o Bi. Pb, Sn, Bi y Sb suelen añadirse para formar aspectos cristalinos. Preferiblemente, la cantidad total de elementos adicionales en la aleación de zinc es como máximo del 0,2%. Estas pequeñas cantidades de un elemento adicional no alteran en gran medida las propiedades del recubrimiento ni del baño para las aplicaciones habituales. Preferiblemente, cuando están presentes uno o más
15 elementos adicionales en el recubrimiento de aleación de zinc, cada uno está presente en una cantidad < 0,02% en peso, preferiblemente cada uno está presente en una cantidad < 0,01% en peso. Por lo general, solo se añaden elementos adicionales para evitar la formación de escoria en el baño con aleación de zinc fundido para el galvanizado por inmersión en caliente, o para formar aspectos cristalinos en la capa de recubrimiento.

La invención se ilustrará con más detalle por medio de los siguientes ejemplos:

20 **Ejemplos 1-4**

Las láminas que presentan una composición tal como se indica en la tabla 1 se fabricaron por medio de un proceso de laminación en frío y recocido continuo habitual. Tras el laminado en caliente, la tira se laminó en frío hasta alcanzar un grosor final indicado en la tabla 2. Para los ejemplos 1-2 se fabricó una tira laminada en frío mediante rutas de fabricación y laminación de acero habituales. Después del laminado en frío, el material se recuece continuamente en
25 líneas de recocido habituales. Los datos pertinentes para los ejemplos 1 y 2 se presentan en la tabla 3. Después de calentar a una temperatura T1, se lleva a cabo un enfriamiento lento (velocidad 1-10°C/s) hasta T2 y posteriormente se realiza un enfriamiento rápido (velocidad 20-60°C/s) hasta la temperatura T3. A continuación, el material se galvaniza. Los ejemplos 3-4 se prepararon de manera similar.

30 Las láminas también se examinaron visualmente para detectar la presencia de rayas de tigre. No se observaron rayas de tigre. La calidad de la superficie es casi completa. También se logró una buena capacidad de recubrimiento.

Tabla 1. Ejemplos de composición 1-4

Ejemplo	C	Mn	P	S	Si	N	Al	Nb	B	Ti	V	Cr	Mo	Ni	Σ Cr + Mo + Ni
1	0,103	1,788	0,010	0,004	0,020	0,0025	0,030	0,001	0,000	0,002	0,004	0,543	0,000	0,020	0,563
2	0,091	1,804	0,009	0,002	0,055	0,0046	0,290	0,001	0,002	0,004	0,004	0,574	0,000	0,026	0,600
3 (no reivindicado)	0,090	1,807	0,011	0,002	0,071	0,049	0,283	0,001	0,002	0,005	0,005	0,574	0,006	0,026	0,606
4 (no reivindicado)	0,092	1,810	0,008	0,002	0,049	0,043	0,305	0,001	0,001	0,004	0,004	0,573	0,007	0,026	0,606

ES 2 891 601 T3

Tabla 2. Ejemplos de propiedades físicas 1-4

Ejemplo	Grosor	Rp (MPa)	Rm (MPa)	A80 (%)	Au (%)	r	n	Rm*A80	Rp/Rm
1	1,432	390	628	22,3	13,8	0,769	0,137	14015	0,62
2	1,377	374	602	25,0	16,0	0,969	0,154	15077	0,62
3 (no reivindicado)	1,021	345	645	23,0	16,0	0,912	0,159	14835	0,53
4 (no reivindicado)	0,784	336	615	24,5	17,0	0,731	0,170	15068	0,55

Tabla 3. Ejemplos de datos de recocido 1-2

Ejemplo	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)
1	788	678	464
2	785	680	410

REIVINDICACIONES

1. Tira de acero que presenta una resistencia a la tracción final Rm en la categoría de acero de 600 MPa que consiste, en porcentaje de masa, en los siguientes elementos:

C	0,08-0,11%;
Mn	1,70-2,20%;
Si	como máximo del 0,1%;
Cr	0,40-0,70%;
Mo	como máximo del 0,3%;
Ni	como máximo del 1,0%;
Al	0,01-1,50%;
Nb	como máximo del 0,005%;
P	opcionalmente más del 0,005% y como máximo del 0,05%;
N	igual a o inferior al 0,015%;
Ti	igual a o inferior al 0,1%;
V	igual a o inferior al 0,1%;
B	igual a o inferior al 0,01%

en la que la suma de Cr, Mo y Ni es de al menos el 0,5%;

5 siendo el equilibrio Fe e impurezas inevitables;

y presentando una microestructura que consiste en:

martensita 2-50%;

ferrita 50-98%;

y perlita 0% o menos del 3%.

10 2. Tira de acero según la reivindicación 1, en la que Si es como máximo del 0,08%.

3. Tira de acero según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende

Mn	1,70-1,95%;
Si	0,02-0,08%;
Al	0,1-0,5%.

4. Tira de acero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende

Cr	0,50-0,60%;
Mo	como máximo del 0,01%;
Ni	como máximo del 0,05%.

5. Tira de acero según una de las reivindicaciones anteriores, en la que Al es al menos del 0,2%.

ES 2 891 601 T3

6. Tira de acero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que presenta una microestructura que comprende al menos un 5% de martensita;
y aproximadamente el 0% de perlita.
- 5 7. Tira de acero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño del grano es de aproximadamente 30 micrómetros o menos.
8. Tira de acero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, recubierta con un recubrimiento que comprende Zn.
9. Tira de acero según la reivindicación 8, que se galvaniza por inmersión en caliente.
- 10 10. Tira de acero según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en la que el recubrimiento comprende, en porcentaje de masa: 0,3-4,0% de Mg y 0,05-6,0% de Al y opcionalmente como máximo el 0,2% de uno o más elementos adicionales junto con impurezas inevitables y siendo el resto zinc.