

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 278 044**

51 Int. Cl.:

C22C 38/04 (2006.01)

C22C 38/02 (2006.01)

C22C 38/12 (2006.01)

C22C 38/14 (2006.01)

C22C 38/18 (2006.01)

C22C 38/32 (2006.01)

C21D 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2002 E 02764409 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **04.11.2015 EP 1423547**

54 Título: **Una composición de acero de ultra alta resistencia, el proceso de fabricación de un producto de acero de ultra alta resistencia y el producto obtenido**

30 Prioridad:

29.08.2001 EP 01870186

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
15.02.2016

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL FRANCE (100.0%)
1-5, rue Luigi Cherubini
93200 Saint Denis, FR**

72 Inventor/es:

**VANDEPUTTE, SVEN;
MESPLONT, CHRISTOPHE y
JACOBS, SIGRID**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 278 044 T5

DESCRIPCIÓN

Una composición de acero de ultra alta resistencia, el proceso de fabricación de un producto de acero de ultra alta resistencia y el producto obtenido

Campo de la invención.

- 5 La presente invención se relaciona con una composición de acero de ultra alta resistencia, con el proceso de fabricación de un producto de acero de ultra alta resistencia, y con el producto final de dicho proceso.

Estado de la técnica.

- 10 En la industria automotor existe la necesidad de la reducción del peso, lo que supone el uso de materiales de alta resistencia de manera que se pueda disminuir el grosor de las partes sin detrimento de los requerimientos funcionales y de seguridad. Los productos de láminas de acero de ultra alta resistencia (UHSS) que tienen una buena formabilidad pueden proporcionar la solución para este problema.

- 15 Varios documentos describen tales productos UHSS. Más particularmente, el documento DE19710125 describe un método para fabricar un fleje de acero dúctil altamente resistente (superior a 900MPa) con (en% en masa) 0,1 hasta 0,2% de C, 0,3 hasta 0,6% de Si, 1,5 hasta 2,0% de Mn, máx. 0,08% de P, 0,3 hasta 0,8% de Cr, hasta 0,4% de Mo, hasta 0,2% de Ti y/o de Zr, hasta 0,08% de Nb. El material es producido como un fleje laminado enrollado caliente. Sin embargo, una desventaja de este proceso es que para grosores pequeños (por ejemplo más pequeños que 2mm), las fuerzas del laminado se incrementan de manera drástica, lo que plantea un límite para las posibles dimensiones que pueden ser fabricadas. La razón de este límite es la muy alta resistencia de este material no solo en el producto final sino también a las temperaturas en el tren de acabado del laminador en caliente. También es conocido que el alto contenido de Si provoca problemas en la calidad de la superficie debido a la presencia de óxidos de Si los cuales después del decapado crean una superficie con una aspereza muy alta e irregularte. Además, con el fin de la protección contra la corrosión, el galvanizado en baño de solución alcalina caliente de tal sustrato de alto contenido de Si por lo general conduce a una apariencia de la superficie insuficiente para las aplicaciones en el campo automotor, con además un riesgo alto de la presencia de manchas debido a zonas con falta de pintura en la superficie.
- 20
- 25

- El documento JP09176741 describe la fabricación de un fleje de acero laminado en caliente de alta tenacidad con excelentes características de homogeneidad y fatiga. El acero tienen una composición que contiene (en% en masa), <0,03% de C, <0,1% de Al, 0,7 hasta 2,0% de Cu, 0,005 hasta 0,2% de Ti, 0,0003 hasta 0,0050% de B y <0,0050% de N. El producto laminado en caliente tienen una estructura en la cual el% en volumen bainítico es mayor que el 95% y el% en volumen martensítico es <2%. Las desventajas de esta invención son además de los grosores limitados que pueden ser fabricados en el laminador de flejes en caliente como fue explicado anteriormente, también el uso de una cantidad sustancial de Cu como elemento de aleación. Este elemento es solamente usado para productos particulares y generalmente no es deseado en las composiciones usadas por ejemplo en aceros de embutición profunda, aceros estructurales y aceros de alta resistencia clásicos para las aplicaciones en el campo automotor. De esta forma, la presencia de Cu hace la administración y logística de la chatarra mucho más difícil en las plantas de producción de acero si la mayoría de la gama de productos contiene grados donde el Cu tiene que ser limitado a un nivel de impureza bajo. Además, se conoce que el cobre deteriora considerablemente la tenacidad de la zona afectada por el calor después de la soldadura y de esta forma deteriora la soldabilidad. Esto también esta asociado frecuentemente con problemas de escasez de calor.
- 30
- 35

- 40 El documento EP0019193 describe el método de fabricar un acero de fase dual que contiene mayormente ferrita de granos finos con granos de martensita dispersos entre ellos. La composición comprende 0,05-0,2% de C, 0,5-2,0% de Si, 0,5-1,5% de Mn, 0-1,5% de Cr, 0-0,15% de V, 0-0,15% de Mo, 0-0,04% de Ti, 0-0,02% de Nb. La producción de dicho acero es realizada manteniendo la temperatura del fleje de acero laminado en caliente bobinado dentro del rango de 800-650°C por un periodo de tiempo de más de un minuto, desembobinando el fleje de acero y enfriando el fleje de acero hasta una temperatura por debajo de 450°C a una velocidad que excede los 10°C/s. Se describe que cambiando la cantidad de martensita desde 5 a 25%, la resistencia a la tracción puede ser variada entre 400 y 1400MPa y el alargamiento entre 40 y 10%. Las desventajas son nuevamente que solamente son considerados los productos laminados en caliente así como el alto contenido de Si el cual plantea problemas para el galvanizado en baño de solución alcalina caliente.
- 45

- 50 El documento EP861915 describe un acero de alta resistencia a la tracción y alta tenacidad y el método para fabricarlo. La resistencia a la tracción no es menor que 900MPa, y la composición consiste de (en% en masa) 0,02-0,1% de C, Si<0,6%, Mn 0,2-2,5%, 1,2<Ni<2,5%, 0,01-0,1% de Nb, 0,005-0,03% de Ti, 0,001-0,006% de N, 0-0,6% de Cu, 0-0,8% de Cr, 0-0,6% de Mo, 0-0,1% de V. También se considera la adición del boro. La microestructura del acero puede ser una estructura mezclada de martensita (M) y bainita inferior (LB) que ocupa al menos el 90% en volumen de la microestructura, la LB ocupando al menos el 2% en volumen en la estructura mezclada, y la relación de dimensiones de los granos de austenita anteriores no es menos que 3. La producción de tal acero consiste en calentar un bloque de acero hasta una temperatura desde 1000°C hasta 1250°C; laminar el bloque de acero en una plancha de acero de manera que el índice de reducción acumulado de la austenita en la zona de temperatura de no recristalización no sea menos que el 50%; terminar el laminado a una temperatura por encima del punto Ar3; y enfriar la plancha de acero desde la temperatura por encima del punto Ar3 hasta una temperatura de no mayor que
- 55
- 60

500°C a una velocidad de enfriamiento de desde 10°C/seg hasta 45°C/seg medida en el centro en la dirección del grosor de la plancha de acero. Las desventajas de esta invención son la adición de una cantidad sustancial de Ni lo que esta muy lejos de ser usado frecuentemente en las plantas de producción de acero de carbono clásico (planteando los mismos problemas de administración de la chatarra que con el Cu en los documento previos citados) así como la limitación al laminado en caliente.

El documento WO9905336 describe un acero que contiene boro soldable de ultra alta resistencia con una tenacidad superior. La resistencia a la tracción es al menos 900MPa y la microestructura está compuesta predominantemente de bainita inferior de grano fino, martensita en lajas de grano fino, o mezclas de las mismas. La composición consiste (en% en masa) de alrededor de 0,03% hasta alrededor de 0,10% de C, alrededor de 1,6% hasta alrededor de 2,1% de Mn, alrededor de 0,01% hasta alrededor de 0,10% de Nb, alrededor de 0,01% hasta alrededor de 0,10% de V, alrededor de 0,2% hasta alrededor de 0,5% de Mo, alrededor de 0,005% hasta alrededor de 0,03% de Ti, alrededor de 0,0005% hasta alrededor de 0,0020% de B. El acero que contiene boro está compuesto adicionalmente de al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste de (i) 0% en peso hasta alrededor de 0,6% en peso de Si, (ii) 0% en peso hasta alrededor de 1,0% en peso de Cu, (iii) 0% en peso hasta alrededor de 1,0% en peso de Ni, (iv) 0% en peso hasta alrededor de 1,0% en peso de Cr, (v) 0% en peso hasta alrededor de 0,006% en peso de Ca, (vi) 0% en peso hasta alrededor de 0,06% en peso de Al, (vii) 0% en peso hasta alrededor de 0,02% en peso de REM, y (viii) 0% en peso hasta alrededor de 0,006% en peso de Mg. Nuevamente, el procesamiento está limitado al laminado en caliente solo, seguido por el enfriamiento rápido hasta una temperatura de parada del enfriamiento rápido y subsiguiente enfriamiento con aire. El costo de este análisis es también bastante alto debido a los grandes contenidos de Mo y V que son aplicados.

A partir del artículo de C. Mesplont et al.: "Developement of High-Strength Bainitic Steels for Automotive Applications" presentado en la 41ª MSWP Conf. Proc., ISS, vol XXXVII, 1999, págs. 515-524 es conocido desarrollar acero bainítico laminado en caliente, conformable, de alta resistencia (TS > 1000MPa). Se estudió el efecto de alear elementos (C, P, B, Si, Cr, Mo y Nb) y el tratamiento termo-mecánico con vistas a formar una microestructura predominantemente bainítica o una microestructura de bainita-martensita doble.

Objetivos de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un producto de acero de ultra alta resistencia (UHSS), producido por laminado en frío y recocido y posiblemente seguido por recubrimiento de zinc electrolítico o galvanizado en baño de solución alcalina caliente, para tener un producto de UHSS disponible a grosores bajos lo que no es posible o muy difícil de producir mediante el laminado en caliente.

Sumario de la invención

La presente invención se relaciona con un producto de acero de ultra alta resistencia de acuerdo con reivindicación 1.

Tres realizaciones específicas están relacionadas con el mismo producto, pero teniendo tres sub rangos diferentes para el carbono: respectivamente 1200-2500ppm, 1200—1700ppm y 1500-1700ppm.

Igualmente, dos realizaciones específicas están relacionadas con el mismo producto, pero teniendo los siguientes sub rangos de fósforo: respectivamente 200-400ppm y 250-350ppm.

Finalmente, dos realizaciones específicas más están relacionadas con el mismo producto, pero teniendo los siguiente sub rangos para el Nb: respectivamente 250-550ppm y 450-550ppm.

La invención se relaciona igualmente con un proceso de acuerdo con reivindicación 12, 13 o 14.

Un sustrato laminado en frío de acuerdo con invención puede también someterse a una reducción por enderezado de máximo 2%. En lugar de un galvanizado en baño de solución alcalina caliente, el sustrato laminado en frío puede ser sometido a una etapa de recubrimiento de zinc electrolítico.

Un producto de acero de acuerdo con invención puede tener un endurecimiento por recocido BH2 mayor que 60MPa en ambas direcciones, longitudinal y transversal.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 está describiendo la microestructura general de un producto laminado en caliente de acuerdo con presente divulgación.

La Fig. 2 está describiendo un ejemplo de la microestructura detallada del producto de la Fig. 1.

Las Figs. 3 y 4 están describiendo la microestructura de un producto laminado en frío y recocido de acuerdo con presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

De acuerdo con presente invención un producto de acero de ultra alta resistencia es propuesto, que tiene la siguiente composición. La aplicación de los rangos más amplios que son indicados, será posible, en combinación con los parámetros correctos del proceso, para que resulte en productos que tienen una microestructura multi-fase

deseada, buena soldabilidad así como excelentes propiedades mecánicas. Los rangos están relacionados con rangos estrechos de las propiedades mecánicas, por ejemplo una resistencia mínima a la tracción garantizada de 1000MPa, o con requerimientos más rigurosos sobre la soldabilidad (máximo del rango de C, ver el párrafo a continuación).

- 5 C: entre 1000ppm y 2500ppm. Un primer sub rango preferido es 1200-2500ppm. Un segundo sub rango preferido es 1200-1700ppm. Un tercer sub rango preferido es 1500-1700ppm. El contenido mínimo de carbono es necesario para asegurar el nivel de resistencia ya que el carbono es el elemento más importante para la templeabilidad. El máximo del rango reivindicado está relacionado con la soldabilidad. El efecto del C en las propiedades mecánicas es ilustrado por medio de las composiciones ejemplares A, B y C (tablas 1, 13, 14, 15).
- 10 Mn: entre 12000ppm y 20000ppm, preferiblemente entre 15000-17000ppm. El Mn es añadido para incrementar la templeabilidad a bajo costo y esta limitado al máximo reivindicado para asegurar la capacidad del recubrimiento. También incrementa la resistencia a través del fortalecimiento de la solución sólida.
- 15 Si: entre 1500ppm y 3000ppm, preferiblemente entre 2500-3000ppm. El Si es conocido para incrementar el grado de redistribución del carbono en la austenita y retarda la descomposición de la austenita. Suprime la formación de carburos y contribuye a la resistencia total. El máximo del rango reivindicado está relacionado con la capacidad para realizar el galvanizado en baño de solución alcalina caliente, más particularmente en términos de humectabilidad, adhesión del recubrimiento y apariencia de la superficie.
- 20 P: de acuerdo a una primera realización de la invención, el contenido de P está entre 100ppm y 500ppm. Un primer sub rango preferido es 200-400ppm. Un segundo sub rango preferido es 250-350ppm. El P contribuye a la resistencia total por medio del fortalecimiento de la solución sólida y, como el Si, puede también estabilizar la fase austenita antes que ocurra la transformación final.
- 25 De acuerdo a una segunda realización de la invención, el contenido de P está entre 500 y 600ppm, en combinación con los rangos de la invención para los otros elementos de aleación mencionados en esta descripción. Las composiciones ejemplares D y E (tablas 16/17) ilustran el efecto del P sobre las propiedades mecánicas.
- S: menor que 50ppm. El contenido de S tiene que ser limitado debido a que un nivel de inclusión demasiado alto puede deteriorar la formabilidad.
- Ca: entre 0 y 50ppm: el acero tiene que ser tratado con Ca para tener el azufre remanente unido en CaS esférico en lugar de MnS el cual tiene un efecto perjudicial para las propiedades de deformabilidad después del laminado (el MnS alargado fácilmente conduce a la iniciación de la fisura).
- 30 N menor que 100ppm
- Al: entre 0 y 1000ppm. El Al es solamente añadido para propósitos de desoxidación antes de que el Ti y el Ca sean añadidos de manera que estos elementos no se pierdan en óxidos y puedan cumplir su pretendido papel.
- 35 B: entre 10 y 35ppm, preferiblemente entre 20 y 30ppm. El boro es un elemento importante para la templeabilidad para ser capaz de lograr resistencias a la torsión mayores que 1000MPa. El boro desplaza de manera muy efectiva la región de la ferrita hacia tiempos más grandes en el diagrama de temperatura-tiempo-transformación.
- 40 Tifactor= $Ti-3,42N+10$: entre 0 y 400ppm, preferiblemente entre 50 y 200ppm. El Ti es añadido para unir todo el N de manera que el B pueda cumplir totalmente su papel. De otra forma parte del B puede ser unido en BN con una pérdida en la templeabilidad como consecuencia. El contenido máximo del Ti está limitado para limitar la cantidad de los precipitados que contienen Ti-C los cuales añaden nivel de resistencia pero hacen decrecer demasiado la formabilidad.
- 45 Nb: entre 200ppm y 800ppm. Un primer sub rango preferido es 250-550ppm. Un segundo sub rango preferido es 450-550ppm. El Nb retarda la recristalización de la austenita y limita el crecimiento del grano a través de la precipitación de carburos finos. En combinación con el B evita el crecimiento de precipitados grandes de $Fe_{23}(CB)_6$ en el contorno de los granos de austenita de manera que B se mantiene libre para realizar su influencia en el endurecimiento. Los granos más finos también contribuyen al incremento de la resistencia mientras mantienen buenas propiedades de ductilidad hasta un cierto nivel. La nucleación de la ferrita es mejorada debido a la tensión acumulada en la austenita bajo la temperatura de no-recristalización de la austenita. Se encontró que un incremento del Nb por encima de 550ppm no incrementa más el nivel de resistencia. Contenidos menores de Nb traen la ventaja de fuerzas de laminado menores, especialmente en el laminador en caliente, lo cual incrementa la ventana
- 50 dimensional que un productor de acero puede garantizar.
- Cr: entre 2500ppm y 7500ppm, preferiblemente entre 2500 y 5000ppm debido a razones del galvanizado en baño de solución alcalina caliente ya que el $Cr > 0,5\%$ se sabe que perjudica la humectabilidad a través de la formación de óxido de Cr en la superficie. El Cr disminuye la temperatura de inicio de la formación de la bainita y conjuntamente con el B, el Mo y el Mn permite el aislamiento de la región de la bainita.
- 55 Mo: entre 1000ppm y 2500ppm, preferiblemente entre 1600 y 2000ppm. El Mo contribuye a la resistencia, disminuye la temperatura de inicio de la formación de la bainita y disminuye las velocidades de enfriamiento crítico para la formación de la bainita.

El balance de la composición es satisfecho por el hierro e impurezas incidentales.

Para limitar el S al máximo de 50ppm para disminuir la cantidad de inclusiones, y para evitar la formación de MnS, el acero es tratado con Ca. El S y el Ca remanente pueden entonces encontrarse en CaS esférico el cual es mucho menos perjudicial para las propiedades de deformabilidad que el MnS. Además, el Si está limitado comparado con los aceros existentes, lo que asegura el galvanizado para los productos laminados en caliente así como laminados en frío que tienen esta composición.

La presente invención está igualmente relacionada con el proceso de fabricar dicho producto de acero. Este proceso comprende las etapas de:

- 10 - preparar un bloque de acero que tiene una composición de acuerdo con invención, tal como se definió anteriormente,
- si es necesario, recalentar dicho bloque a una temperatura mayor que 1000°C, preferiblemente por encima de 1200°C para disolver los carburos de niobio de manera tal que el Nb pueda jugar completamente su papel. El recalentamiento del bloque puede ser innecesario si la fundición es seguida en línea por medio de las instalaciones de laminado en caliente.
- 15 - laminar en caliente el bloque, donde la temperatura de laminado final FT en la última posición del laminado en caliente es mayor que la temperatura Ar3. Preferiblemente FT inferiores son usadas (pero aún por encima de Ar3, por ejemplo 750°C) si el alargamiento A80 (medición de la prueba de tracción de acuerdo con norma EN10002-1) del producto bobinado laminado en caliente tiene que ser incrementado sin alterar la resistencia a la tracción. Comparado con una FT de 850°C un incremento relativo del 10% de A80 puede ser obtenido con una FT de 750°C, pero al costo de fuerzas superiores del laminado final.
- 20 - enfriar hasta la temperatura de bobinado CT, preferiblemente mediante enfriamiento continuo hasta la CT, típicamente a 40-50°C/s. El enfriamiento escalonado puede también ser usado.
- bobinar en el laminador en caliente dicho sustrato a una temperatura de bobinado CT comprendida entre 450°C y 750°C, donde la temperatura de bobinado tiene una influencia importante en las propiedades mecánicas de tanto el producto laminado en caliente así como del producto después del laminado en frío y el recocido (ver los ejemplos). En todos los casos la temperatura de bobinado mínima preferida está por encima de 550°C y mayor que la temperatura de inicio de la formación de la bainita, de manera que la transformación de la bainita ocurra completamente en la bobina. La temperatura de inicio de la formación de la bainita Bs es $\leq 550^\circ\text{C}$ para la composición del ejemplo, para velocidades de enfriamiento después del tren de acabado mayores que 6°C/min. Una temperatura de bobinado justo por encima de la temperatura de inicio de la formación de la bainita (por ejemplo CT=570-600°C) no implica ningún problema de procesamiento en el laminador en caliente. Bobinar a CT mayores que Bs asegura que el material se transforme en la bobina y no en la mesa de salida. El aislamiento del dominio de la bainita permite de esta forma incrementar la robustez del proceso y de esta manera garantiza una mayor estabilidad de las propiedades mecánicas con relación a los cambios en las condiciones de enfriamiento.
- 25 -
- 30 -
- 35 - decapar el sustrato para remover los óxidos.

De acuerdo con una primera realización, la etapa de decapado es seguida por:

- laminar en frío para obtener una reducción del grosor, por ejemplo 50%,
- recocer hasta una temperatura máxima de estabilización térmica comprendida entre 720°C y 860°C,
- 40 - enfriar con una velocidad de enfriamiento mayor que 2°C/s hasta una temperatura de máximo 200°C,
- enfriar finalmente hasta la temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento mayor que 2°C/s. Alternativamente, el enfriamiento después de la etapa de recocido puede ser realizado a una velocidad de enfriamiento mayor que 2°C/s hasta una así llamada temperatura de sobreenviejimiento de 460°C o menos. En este caso, la lámina es mantenida a esta temperatura por un cierto tiempo, típicamente 100-200s, antes de proceder al enfriamiento final hasta la temperatura ambiente.
- 45 -

De acuerdo con una segunda realización, la etapa de decapado es seguida por:

- laminar en frío el sustrato para obtener una reducción del grosor, por ejemplo 50%,
- recocer hasta una temperatura máxima de estabilización térmica comprendida entre 720°C y 860°C,
- enfriar con una velocidad de enfriamiento mayor que 2°C/s hasta la temperatura de un baño de zinc,
- 50 - galvanizar en baño de solución alcalina caliente,
- enfriar finalmente hasta la temperatura ambiente.

Ambos procesos de acuerdo con primera y segunda realización pueden ser seguidos por una reducción por enderezado de máximo 2%. El grosor de los sustratos de acero de la invención después del laminado en frío puede ser menor que 1mm de acuerdo al grosor de la lámina laminada en caliente inicial y la capacidad del laminador en

frío para realizar el laminado en frío a un nivel suficientemente alto. De esta forma, los grosores entre 0,3 y 2,0mm son factibles. Preferiblemente no se usa alargamiento nivelador/enderezado para tener una relación Re/Rm menor y mayor potencial de endurecimiento por deformación del material.

La máxima temperatura de estabilización térmica preferida durante la etapa de recocido es dependiente de la temperatura de bobinado aplicada y las propiedades mecánicas que se pretenden alcanzar: temperaturas superiores de bobinado conducen al ablandamiento de las bandas calientes (incrementando la cantidad máxima de la reducción por laminado en frío que puede ser ofrecido en un laminador en frío particular) y para la misma temperatura de estabilización térmica y velocidad de enfriamiento a niveles de resistencia a la tracción inferiores (ver los ejemplos). Para la misma temperatura de bobinado, una temperatura de estabilización térmica superior en general incrementará el nivel de resistencia a la tracción con los otros parámetros del procesamiento mantenidos constantes.

En el caso de que el producto no sea galvanizado en baño de solución alcalina caliente, un recubrimiento de Zn electrolítico puede ser aplicado para aumentar la protección contra la corrosión.

El producto resultante, laminado en caliente o laminado en frío, tiene una estructura multifase con ferrita, martensita y diferentes tipos de bainita posibles, y posiblemente alguna austenita retenida presente a temperatura ambiente. Propiedades mecánicas específicas como una función de los valores de los parámetros del procesamiento son dadas en los ejemplos.

Para temperaturas de bobinado por debajo de 680°C, los productos laminados en caliente mostraron en todos los experimentos de laboratorio y las pruebas industriales que habían realizado una fluencia continua (el comportamiento de la fluencia sin la presencia de un alargamiento del punto de fluencia o deformación de Luders), y esto sin la aplicación de un enderezado.

También el producto laminado en frío mostró en todos los experimentos y pruebas un comportamiento de fluencia continua pero con una relación de la resistencia a la fluencia con respecto a la resistencia a la tracción Re/Rm generalmente inferior que en el caso del producto laminado en caliente (típicamente, el producto laminado en frío tiene una Re/Rm entre 0,40 y 0,70 y el producto laminado en caliente una Re/Rm entre 0,65 y 0,85). Esto significa que el material está caracterizado por un endurecimiento por deformación alto: las fuerzas iniciales necesarias para iniciar la deformación plástica pueden ser mantenidas bastante bajas lo que facilita la deformación inicial del material, pero el material ya alcanza niveles altos de resistencia debido al alto endurecimiento por trabajado después de algún% de deformación.

El producto laminado en frío final exhibe una resistencia ultra alta en combinación con una buena ductilidad: pueden ser producidos materiales no recubiertos, recubiertos de manera electrolítica o galvanizados en baño de solución alcalina caliente con resistencias a la fluencia Re entre 350MPa y 1150 MPa, resistencias a la tracción Rm entre 800MPa y 1600MPa y alargamientos A80 entre 5% y 17% de acuerdo a valores específicos de los parámetros del proceso, y esto para grosores incluso inferiores a 1,0mm los cuales no son posibles de alcanzar por medio del laminado en caliente solamente en los laminadores en caliente usuales corrientes (mediciones de las propiedades mecánicas de acuerdo con la norma EN10002-1). Los aceros de ultra alta resistencia laminados en frío (basados en otras composiciones) los cuales se encuentran hoy en el mercado y los cuales exhiben una resistencia a la tracción Rm mayor que 1000MPa en general no pueden ser galvanizados en baño de solución alcalina caliente en vista de por ejemplo su alto contenido de Si o muestran para el mismo nivel de resistencia alargamientos inferiores que los resultados obtenidos con el producto de la invención.

Además, el producto de la invención exhibe un potencial de endurecimiento por recocido muy grande: los valores BH₀ exceden los 30MPa en ambas direcciones, transversal y longitudinal, y el BH₂ excede incluso los 100MPa en ambas direcciones (BH₀ y BH₂ medidas de acuerdo con norma SEW094). Esto significa que para las aplicaciones de caja en blanco durante el curado de la pintura el material incluso obtendrá una resistencia a la fluencia superior de manera que la rigidez de la estructura aumente.

Las diferentes microestructuras laminadas en caliente obtenidas después del bobinado como una función de las temperaturas de bobinado aplicadas todas permiten realizar el laminado en frío sin introducción de fisuras, esto no era esperado de antemano en vista de la ultra alta resistencia del material y la menor deformabilidad como una consecuencia de dicha ultra alta resistencia.

Concerniente a la robustez del proceso, es remarcable hacer notar que la velocidad de enfriamiento después del recocido puede ser tan baja como 2°C/s, mientras aún proporciona propiedades de ultra alta resistencia. Esto significa que una gran variación en las dimensiones puede ser producida con propiedades bastante constantes (ver los ejemplos) ya que las dimensiones determinan en la mayoría de los casos las velocidades máximas lineales y las velocidades máximas de enfriamiento después del recocido. En los aceros de alta resistencia clásicos o de ultra alta resistencia con por ejemplo estructuras de fase duales que consisten de ferrita y martensita, usualmente se han tenido que aplicar velocidades de enfriamiento altas (típicamente 20-50°C/s), y el rango dimensional que puede ser producido con un solo análisis es más limitado.

Para grosores grandes donde el laminado en frío no es necesario, el producto decapado laminado en caliente en si mismo puede ser galvanizado en baño de solución alcalina caliente manteniendo aún las propiedades de ultra alta resistencia pero con la ventaja de una mejor protección contra la corrosión. Las propiedades del producto decapado laminado en caliente no recubierto bobinado a por ejemplo CT=585°C y sin enderezado o alargamiento nivelador

adicionalmente procesado son típicamente una Re de 680-770MPa, Rm de 1060-1090MPa y A80 de 11-13%, mientras que después de pasar el sustrato laminado en caliente una línea de galvanizado en baño de solución alcalina caliente (con la zona de estabilización térmica a por ejemplo 650°C), las propiedades son aún Re de 800-830MPa, Rm de 970-980MPa y A80 de 10% (mediciones de las propiedades mecánicas de acuerdo con norma EN10002-1).

Las diferentes desventajas descritas anteriormente para las composiciones descritas en las publicaciones del estado de la técnica no se encuentran cuando se aplica la composición de la presente invención: los costes son limitados debido al uso restringido de Mo y la eliminación de V, los elementos más inusuales en la producción de acero de carbono clásico (no inoxidable) como el Cu y el Ni no se usan, y lo más importante, el Si es limitado para asegurar el galvanizado en baño de solución alcalina caliente. La apariencia de la superficie del acero laminado en caliente galvanizado en baño de solución alcalina caliente de la presente divulgación es suficiente para aplicaciones no expuestas en el campo automotor donde los sustratos con alto contenido de Si en general conducen a una apariencia de la superficie insuficiente para las aplicaciones del campo automotor, con además un alto riesgo de la presencia de manchas debido a zonas con falta de pintura en la superficie.

En lo concerniente a la soldabilidad de los aceros de ultra alta resistencia de la presente invención, la soldadura por puntos (por ejemplo evaluada de acuerdo con norma AFNOR A87-001 con pruebas de tracción cruzada) y la soldadura con láser mostró como resultado una soldabilidad satisfactoria aunque este sea un acero de ultra alta resistencia del cual se esperaban problemas con antelación.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas – ejemplos

1. Composición ejemplo A

La Tabla 1 muestra un primer ejemplo de una composición de una fundición industrial de un producto de acero de ultra alta resistencia de acuerdo con presente invención. Debe destacarse en lo que sigue que, todas las propiedades mecánicas de la prueba de tracción mencionadas son medidas de acuerdo con norma EN10002-1, y los valores del endurecimiento por recocido de acuerdo con norma SEW094.

Las etapas del procesamiento fueron:

Recalentamiento del bloque entre 1240-1300°C

Acabado en el laminador en caliente entre 880-900°C

Temperatura de bobinado entre 570-600°C decapado

No enderezado o alargamiento nivelador

Las propiedades mecánicas en diferentes posiciones en la bobina del producto decapado no recubierto resultante están resumidas en la Tabla 2. Como puede observarse el producto es muy isotrópico en sus propiedades mecánicas.

Las propiedades del endurecimiento por recocido después de 0 y 2% de pre-tensión uniaxial del producto resultante se ofrecen en la Tabla 3.

Después de pasar el material a través de una línea de galvanizado en baño de solución alcalina caliente con una sección de estabilización térmica a una temperatura entre 600-650°C donde el material es mantenido entre 40-80s antes de enfriar hasta la temperatura del baño de zinc y galvanizar en baño de solución alcalina caliente, las propiedades mecánicas eran Re de 800-830MPa, Rm de 970-980MPa y A80 de 9,5-10,5%, siendo las diferencias con el producto no recubierto debido a un ligero cambio en la microestructura (precipitación de carburo).

La microestructura del producto laminado en caliente típicamente consiste de las fases, descritas en la Tabla 4. Las microestructuras típicas que se corresponden con el material que se caracteriza en la Tabla 4 se dan en las Figuras 1 y 2.

La Fig. 1 describe la microestructura general del producto laminado en caliente procesado a temperatura de bobinado de 570-600°C. Después del ataque químico con la solución de ataque llamada Le Pera la región coloreada clara en el micrógrafo óptico es martensita como se demostró después de las mediciones de difracción con rayos X.

La Fig. 2 describe un ejemplo de la microestructura detallada del producto de la Fig. 1, en una fotografía a través de un microscopio electrónico de barrido. Las zonas en círculos 1 representan la martensita, mientras el área gris 2 representa la bainita superior.

Un cambio en la temperatura de bobinado desde 570-600°C (donde las propiedades mecánicas son casi constantes) hasta alrededor de 650°C conduce a los siguientes cambios en las propiedades mecánicas: Re 600 MPa, Rm 900MPa y A80 14-15%.

El procesamiento adicional del producto laminado en caliente, variando la temperatura de bobinado CT, conduce a las propiedades del producto laminado en frío, mostradas en las tablas 5 a la 12 (todos los grosores 1mm, 50% de reducción por laminado en frío):

Las microestructuras de los productos laminados en frío son dependientes de la temperatura de bobinado, la temperatura de estabilización térmica y la velocidad de enfriamiento (y la reducción por laminado en frío). De esta forma, la distribución en% de la ferrita, la bainita y la martensita es una función de estos parámetros pero en general puede observarse que para lograr resistencias a la tracción mayores que 1000MPa, la suma de los constituyentes bainíticos y martensíticos es más que el 40% en un micrografía óptica (magnificación de 500x para ser suficientemente representativo).

Ejemplos de microestructuras finales laminadas en frío y recocidas típicos se observan en las Figuras 3 y 4.

La Fig. 3 está describiendo la microestructura (solución de ataque LePera) a una magnificación de 500x de un producto laminado en frío y recocido de acuerdo con presente invención, procesado a 550°C de temperatura de bobinado, 50% de reducción por laminado en frío, 780°C de temperatura máxima de estabilización térmica y velocidad de enfriamiento subsiguiente de 2°C/s, que resulta en una microestructura de 38% de martensita, 9% de bainita y 53% de ferrita. Las propiedades mecánicas relacionadas con esta estructura se pueden encontrar en la Tabla 7.

La Fig. 4 está describiendo la microestructura (solución de ataque LePera) a una magnificación de 500x de un producto laminado en frío y recocido de acuerdo con presente invención, procesado a 720°C de temperatura de bobinado, 50% de reducción por laminado en frío, 820°C de temperatura máxima de estabilización térmica y una velocidad de enfriamiento subsiguiente de 100°C/s, que resulta en una microestructura de 48% de martensita, 4% de bainita y 48% de ferrita. Las propiedades mecánicas relacionadas con esta estructura pueden encontrarse en la Tabla 6. En la figura 4, tres fases pueden ser reconocidas: las áreas de gris más oscuro 5 son ferrita, las áreas de gris más claro 6 son martensita, y las áreas de negro oscuro 7 son bainita.

Considerando el nivel de ultra alta resistencia de los materiales, especialmente aquellos en el rango con una resistencia a la tracción mayor que 1000MPa, algunas combinaciones de los parámetros de procesamiento muestran una excepcionalmente buena deformabilidad incluso hasta 14-15%.

2. Composiciones ejemplos B/C

La Tabla 13 describe dos piezas fundidas adicionales en términos de composición, de un acero UHSS de la invención. Las composiciones son referidas como B y C.

Los bloques hechos de las composiciones A y B experimentaron las siguientes etapas, produciendo láminas de acero de acuerdo con la invención:

- laminar en caliente, temperatura final por encima de Ar3
- enfriar a 630°C,
- decapar,
- laminar en frío con reducción de 50% hasta 1,6mm
- recocer hasta una temperatura máxima de estabilización térmica de 820°C
- enfriar a 10°C/s hasta la temperatura de baño de zinc,
- galvanizar en baño de solución alcalina caliente,
- enfriar hasta la temperatura ambiente

Los bloques hechos de la composición C tienen un procesamiento similar pero con una reducción por laminado en frío del 60% hasta 1,0mm y después de enfriar hasta la temperatura ambiente un enderezado extra entre 0 y 1%.

Las propiedades mecánicas de las 3 láminas de acero galvanizadas en baño de solución alcalina caliente con las composiciones A, B y C son mostradas en la tabla 14 y 15. Estos ejemplos demuestran la influencia del contenido de carbono en las propiedades mecánicas. Contenidos inferiores de carbono resulta en un equivalente inferior del carbono lo que es bien conocido que es beneficioso para la soldadura.

Tabla 1: composición A (ppm) del producto de acero de ultra alta resistencia de acuerdo con presente invención

Código	C	Mn	Si	P	S	N	Al	B	Ti	Nb	Cr	Mo	Ca
A	1650	15790	2810	310	28	69	328	25	283	492	4940	1980	26

Tabla 2: propiedades mecánicas del producto de acero de ultra alta resistencia no recubierto, decapado, laminado en caliente, composición A. Grosor 2,0mm.

ES 2 278 044 T5

Dirección longitudinal

Dirección transversal

	Re/MPa	Rm/MPa	A _U /%	A ₈₀ /%	n ₄₋₆	Re/MPa	Rm/MPa	A _U /%	A ₈₀ /%	n ₄₋₆
Posición 1	724	1080	9	12	0,127	755	1066	8	11	0,122
Posición 2	688	1069	9	13	0,142	719	1069	9	12	0,134
Posición 3	682	1069	9	13	0,141	723	1068	8	11	0,128

Tabla 3: propiedades de endurecimiento por recocido del producto de acero de ultra alta resistencia no recubierto, decapado, laminado en caliente, composición A. Grosor 2,0mm.

	Longitudinal		Transversal	
	BH ₀ /MPa	BH ₂ /MPa	BH ₀ /MPa	BH ₂ /MPa
Posición 1	56	101	38	109
Posición 2	39	104	32	114
Posición 3	49	114	35	120

- 5 *Tabla 4: distribución de fase típica del producto de acero de ultra alta resistencia laminado en caliente, composición A, procesado a una temperatura de bobinado entre 570-600°C. La fracción de la austenita retenida fue <1%. Las muestras fueron tomadas en diferentes posiciones sobre toda la longitud de la bobina.*

Fase%	Muestra 1 borde	Muestra 1 medio	Muestra 2 borde	Muestra 2 medio
Ferrita	≅8	≅4	≅8	≅4
Bainita sin cementita	75	70	74	76
Bainita superior sin cementita	4	5	4	3
Martensita + austenita retenida (<1%)	13	21	14	17

Tabla 5: Tmax de estabilización térmica: 780°C, Velocidad de enfriamiento: 100°C/s hasta la temperatura ambiente.

CT(°C)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A%	Re/Rm
550	770	1486	7	0,52

10

Tabla 6: Tmax de estabilización térmica: 820°C, Velocidad de enfriamiento: 100°C/s hasta la temperatura ambiente

CT(°C)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A%	Re/Rm
720	441	1006	14	0,44
680	982	1483	7	0,66
550	1137	1593	5	0,71

Tabla 7: Tmax de estabilización térmica: 780°C, Velocidad de enfriamiento: 2°C/s hasta la temperatura ambiente.

CT(°C)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A%	Re/Rm
680	538	1140	7	0,46
550	667	1338	7	0,50

Tabla 8: Tmax de estabilización térmica: 820°C, Velocidad de enfriamiento: 2°C/s hasta la temperatura ambiente.

CT(°C)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A%	Re/Rm
720	438	993	15	0,44
680	555	1170	12	0,49
550	756	1304	9	0,58

Tabla 9: Tmax de estabilización térmica: 780°C, Velocidad de enfriamiento: 100°C/s, sobrevejecimiento 150s a 400°C.

CT(°C)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A%	Re/Rm
720	400	853	14	0,47
680	511	1039	8	0,49
550	464	1057	11	0,44

5

Tabla 10: Tmax de estabilización térmica: 820°C, Velocidad de enfriamiento: 100°C/s, sobrevejecimiento 150s a 400°C.

CT(°C)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A%	Re/Rm
720	494	911	11	0,54
680	705	1103	8	0,64
550	831	1229	6	0,68

Tabla 11: Tmax de estabilización térmica: 780°C, Velocidad de enfriamiento: 10°C/s, sobrevejecimiento 150s desde 450→380°C.

10

CT(°C)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A%	Re/Rm
720	398	917	15	0,43
680	472	1008	8	0,47
550	558	1141	7	0,49

CT(°C)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A%	Re/Rm
720	457	909	13	0,50
680	652	1146	11	0,57
550	760	1240	8	0,61

Tabla 12: Tmax de estabilización térmica: 820°C, Velocidad de enfriamiento: 10°C/s, sobrevejecimiento 150s a 450→380°C.

15

Tablas 5 a la 12: propiedades mecánicas del producto de acero de ultra alta resistencia laminado en caliente y recocido/galvanizado en baño de solución alcalina caliente, composición A, de acuerdo con presente invención. Grosor 1,0mm.

20

Tabla 13: composiciones B y C (ppm) del producto de acero de ultra alta resistencia de acuerdo con presente invención.

Código	C	Mn	Si	P	S	N	Al	B	Ti	Nb	Cr	Mo	Ca
B	1500	15900	2600	300	19	60	470	21	340	540	2800	2000	18

ES 2 278 044 T5

C	1400	15900	2700	280	22	32	360	21	200	370	3200	1800	25
---	------	-------	------	-----	----	----	-----	----	-----	-----	------	------	----

Tabla 14: propiedades mecánicas de acuerdo a EN10002-1 de las láminas de acero laminadas en frío, galvanizadas en baño de solución alcalina caliente, que tienen las composiciones A y B, en la dirección longitudinal, grosor 1,6mm

Código	Re (MPa)	Rm (MPa)	A80%
A	587	1156	12.5
B	571	1116	13

- 5 *Tabla 15: propiedades mecánicas de acuerdo a EN10002-1 de las láminas de acero laminadas en frío, galvanizadas en baño de solución alcalina caliente, que tienen la composición C, en la dirección longitudinal, grosor 1,0mm, procesadas con un enderezado entre 0 y 1%.*

Código	Re (MPa)	Rm (MPa)	A80%
C	510-680	1080-1180	11-14

REIVINDICACIONES

1. Un producto de acero laminado en caliente y, además, laminado en frío y recocido, que tiene la siguiente composición:
 - 5 - C: entre 1000ppm y 2500ppm
 - Mn: entre 12000ppm y 20000ppm
 - Si: entre 1500ppm y 3000ppm
 - P: entre 100ppm y 600ppm
 - S: máximo 50ppm
 - 10 - N: máximo 100ppm
 - Al: máximo 1000ppm
 - B entre 10ppm y 35ppm
 - Tifactor=Ti-3,42N+10: entre 0ppm y 400ppm
 - Nb: entre 200ppm y 800ppm
 - 15 - Cr: entre 2500ppm y 7500ppm
 - Mo: entre 1000ppm y 2500ppm
 - Ca: entre 0 y 50ppm

el remanente siendo hierro e impurezas incidentales, caracterizado por que dicho producto de acero comprende al menos una fase bainítica y/o una fase martensítica, y donde la distribución de fase es tal que la suma de las fases bainítica y martensítica es mayor que el 40%, y donde la resistencia a la tracción es mayor que 1000 MPa.
2. Un producto de acero de acuerdo a las reivindicación 1, que tiene un endurecimiento por recocido BH₂ mayor que 60MPa en ambas direcciones, longitudinal y transversal.
3. El producto de la reivindicación 1 o 2, donde la cantidad de carbono está entre 1200ppm y 2500ppm.
- 25 4. El producto de la reivindicación 3, donde la cantidad de carbono está entre 1200ppm y 1700ppm.
5. El producto de la reivindicación 4, donde la cantidad de carbono está entre 1500ppm y 1700ppm.
6. El producto de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5, donde la cantidad de fósforo está entre 100ppm y 500ppm.
7. El producto de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5, donde la cantidad de fósforo está entre 500ppm y 600ppm.
- 30 8. El producto de acuerdo con reivindicación 6 donde la cantidad de fósforo está entre 200ppm y 400ppm.
9. El producto de acuerdo con reivindicación 8, donde la cantidad de fósforo está entre 250ppm y 350ppm.
10. El producto de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 9, donde la cantidad de niobio está entre 250ppm y 550ppm.
- 35 11. El producto de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 10, donde la cantidad de niobio está entre 450ppm y 550ppm.
12. Un proceso para fabricar el producto de las reivindicaciones 1 a la 11, que comprende las etapas de:
 - preparar un bloque de acero que tiene una composición de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 11,
 - 40 - laminar en caliente dicho bloque, donde la temperatura de laminado final es mayor que la temperatura Ar₃, para formar un sustrato laminado en caliente,
 - etapa de enfriar hasta la temperatura de bobinado CT,
 - bobinar dicho sustrato a una temperatura de bobinado CT comprendida entre 450°C y 750°C,
 - decapar dicho sustrato para remover los óxidos
 - 45

Comprende además las etapas de:

 - laminar en frío dicho sustrato para obtener una reducción del grosor,
 - recocer dicho sustrato hasta una temperatura máxima de estabilización térmica comprendida entre 720°C y 860°C,

- enfriar dicho sustrato con una velocidad de enfriamiento mayor que 2°C/s hasta una temperatura de máximo 200°C,
- enfriar finalmente hasta la temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento mayor que 2°C/s.

5 13. Un proceso para fabricar el producto de las reivindicaciones 1 a la 11, que comprende adicionalmente las etapas de:

- preparar un bloque de acero que tiene una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 11,
- laminar en caliente dicho bloque, donde la temperatura de laminado final es mayor que la temperatura Ar3, para formar un sustrato laminado en caliente,
- etapa de enfriar hasta la temperatura de bobinado CT,
- bobinar dicho sustrato a una temperatura de bobinado CT comprendida entre 450°C y 750°C,
- decapar dicho sustrato para remover los óxidos

15 Comprende además las etapas de:

- laminar en frío dicho sustrato para obtener una reducción del grosor,
- recocer dicho sustrato hasta una temperatura máxima de estabilización térmica entre 720°C y 860°C,
- enfriar dicho sustrato con una velocidad de enfriamiento mayor que 2°C/s hasta una temperatura de máximo 460°C,
- mantener dicho sustrato a dicha temperatura de máximo 460°C por un tiempo menor que 250s,
- enfriar finalmente hasta la temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento mayor que 2°C/s.

20

14. Un proceso para fabricar el producto de las reivindicaciones 1 a la 11, que comprende adicionalmente las etapas de:

- 25
- preparar un bloque de acero que tiene una composición de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 11,
 - laminar en caliente dicho bloque, donde la temperatura de laminado final es mayor que la temperatura Ar3, para formar un sustrato laminado en caliente,
 - etapa de enfriar hasta la temperatura de bobinado CT,
 - bobinar dicho sustrato a una temperatura de bobinado CT comprendida entre 450°C y 750°C,
 - decapar dicho sustrato para remover los óxidos
- 30

Comprende además las etapas de:

- 35
- laminar en frío dicho sustrato para obtener una reducción del grosor,
 - recocer dicho sustrato hasta una temperatura máxima de estabilización térmica comprendida entre 720°C y 860°C,
 - enfriar dicho sustrato con una velocidad de enfriamiento mayor que 2°C/s hasta la temperatura de un baño de zinc,
 - galvanizar en baño de solución alcalina caliente dicho sustrato en dicho baño de zinc,
 - enfriar finalmente hasta la temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento mayor que 2°C/s.
- 40

15. El proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 12 a la 14, seguido por una etapa de reducción por enderezado de dicho sustrato, con una reducción máxima de 2%.

45 16. El proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 12, 13 o 15 seguido por una etapa de recubrimiento de zinc electrolítico.

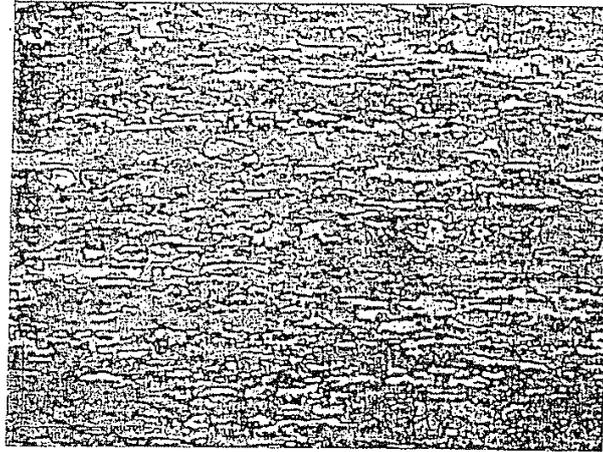


FIG. 1

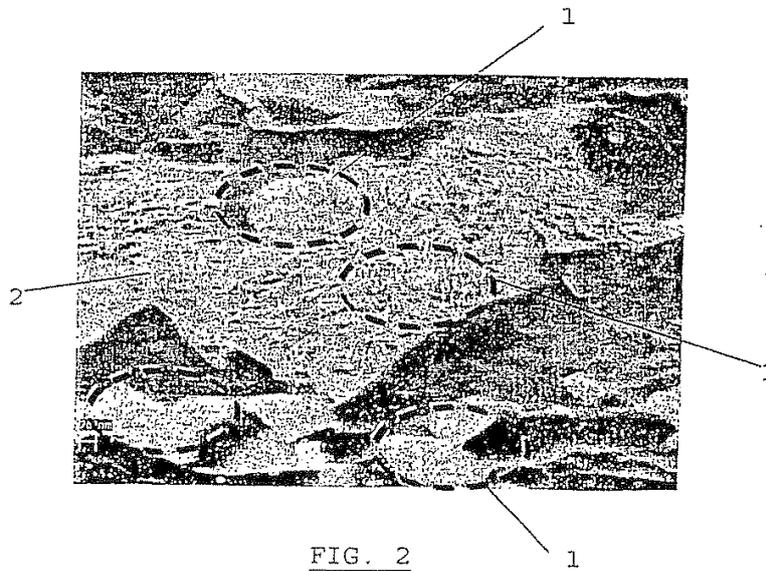


FIG. 2

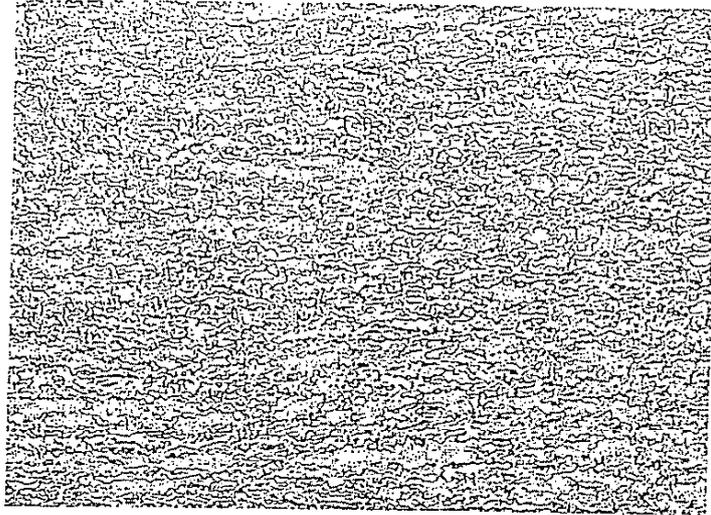


FIG. 3

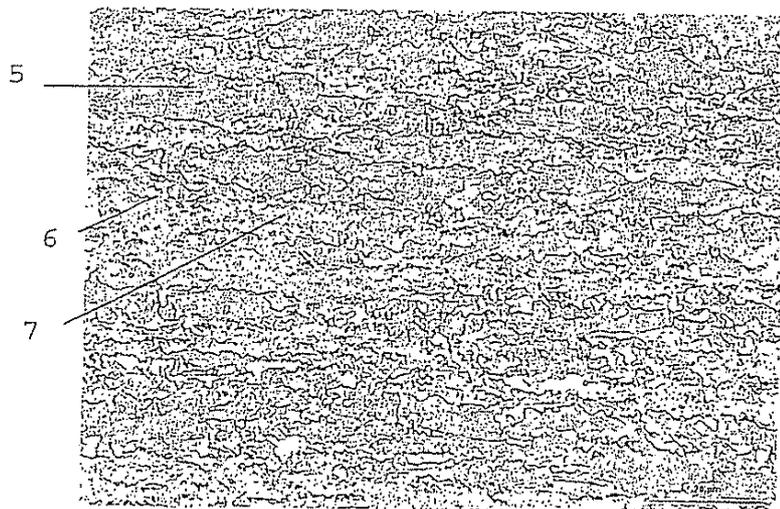


FIG. 4