



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 579**

51 Int. Cl.:
C23C 2/02 (2006.01)
C23C 2/06 (2006.01)
C23C 2/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08762775 .8**
96 Fecha de presentación : **04.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2179070**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54

Título: **Acero con silicio galvanizado o recocido después de la galvanización.**

30

Prioridad: **29.06.2007 EP 07290814**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.10.2011

73

Titular/es: **ARCELORMITTAL FRANCE**
1- 5, Rue Luigi Cherubini
93200 Saint Denis, FR
Nippon Steel Corporation

72

Inventor/es: **Bertrand, Florence y**
Mataigne, Jean-Michel

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 365 579 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 con silicio galvanizado o recocido después de la galvanización

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar una lámina de acero galvanizada o recocida después de la galvanización por inmersión en caliente que contiene un contenido elevado de silicio.

5 Antes de mandarlas a los fabricantes de coches, las láminas de acero se revisten con un revestimiento a base de cinc llevado a cabo generalmente mediante galvanización por inmersión en caliente, a fin de incrementar la resistencia a la corrosión. Tras abandonar el baño de cinc, las láminas de acero galvanizadas se someten a menudo a un recocido, lo que promueve la formación de una aleación del revestimiento de cinc con el hierro del acero (el denominado recocido después de la galvanización). Este tipo de revestimiento hecho de una aleación de cinc-hierro
10 ofrece una soldabilidad mejor que un revestimiento de cinc.

Para satisfacer el requisito de hacer más ligeras a las estructuras de vehículos terrestres movidos por energía mecánica, se conoce el uso de láminas de acero de resistencia a la tracción elevada, tal como por ejemplo aceros de TRIP (significando el término TRIP plasticidad inducida por transformación), que combinan una resistencia mecánica muy elevada con la posibilidad de niveles muy elevados de deformación. Los aceros de TRIP tienen una
15 microestructura que comprende ferrita, austenita residual, y opcionalmente martensita y/o bainita, lo cual les permite lograr una resistencia a la tracción de 600 a 1000 MPa. Este tipo de acero se usa ampliamente para la producción de partes que absorben energía, tales como, por ejemplo, partes estructurales y de seguridad tales como los elementos longitudinales y refuerzos.

La mayoría de las láminas de acero de resistencia elevada se obtiene añadiendo una gran cantidad de silicio al acero. El silicio estabiliza la ferrita y mejora el límite elástico R_e del acero, y, en el caso de una lámina de acero de TRIP, también evita que la austenita residual se descomponga para formar carburo.
20

Sin embargo, cuando una lámina de acero contiene más de 0,2% en peso de silicio, se galvaniza con dificultad, debido a que se forman óxidos de silicio sobre la superficie de la lámina de acero durante el recocido. Estos óxidos de silicio muestran una mala humectabilidad con respecto al cinc fundido, y deterioran el comportamiento de chapado de la lámina de acero. Para resolver este problema, se conoce el uso de acero de resistencia elevada que
25 tiene un bajo contenido de silicio (menos de 0,2% en peso). Sin embargo, esto tiene un gran inconveniente: sólo se puede lograr un nivel elevado de resistencia a la tracción, es decir, alrededor de 800 MPa, si se incrementa el contenido de carbono. Pero, esto tiene el efecto de reducir la resistencia mecánica de los puntos soldados.

Por otro lado, la velocidad de formación de la aleación durante el proceso de recocido después de la galvanización se ralentiza enormemente cualquiera que sea la composición del acero de TRIP debido a la oxidación selectiva externa que actúa como una barrera de difusión al hierro, y la temperatura del recocido después de la galvanización se ha de incrementar. En el caso de la lámina de acero de TRIP, el incremento de la temperatura del proceso de recocido después de la galvanización es perjudicial para la conservación del efecto de TRIP, debido a la descomposición de la austenita residual a temperatura elevada. A fin de conservar el efecto de TRIP, se ha de
35 añadir al acero una gran cantidad de molibdeno (más de 0,15% en peso), de manera que se puede retrasar la precipitación de carburo. Sin embargo, esto tiene un efecto sobre el coste de la lámina de acero.

De hecho, el efecto de TRIP se observa cuando la lámina de acero de TRIP se está deformando, a medida que la austenita residual se transforma en martensita bajo el efecto de la deformación, y aumenta la resistencia de la lámina de acero de TRIP.

40 En los documentos EP 1170391 y EP 1482066 se describen procedimientos para fabricar láminas de acero de TRIP galvanizadas o recocidas después de la galvanización por inmersión en caliente.

Por lo tanto, el fin de la presente invención es remediar los inconvenientes mencionados anteriormente y proponer una lámina de acero galvanizada o recocida después de la galvanización por inmersión en caliente que tenga un contenido elevado de silicio (más de 0,2% en peso), y que muestre características mecánicas elevadas.

45 Además, otro fin de la invención es proponer un procedimiento para galvanizar o recocer después de la galvanización por inmersión en caliente una lámina de acero que tiene un contenido elevado de silicio, que garantice una buena humectabilidad de la superficie de la lámina de acero y ninguna porción no revestida, y de este modo garantice una buena adhesión y un aspecto superficial agradable del revestimiento a base de cinc o de cinc-hierro sobre la lámina de acero.

50 Un fin adicional de la invención es conservar el efecto de TRIP cuando se va a recocer después de la galvanización una lámina de acero de TRIP.

Para este fin, el primer objeto de la invención es una lámina de acero galvanizada o recocida después de la galvanización por inmersión en caliente, en la que la composición del acero comprende, en peso:

$$0,01 \leq C \leq 0,22\%$$

$$0,50 \leq Mn \leq 2,0\%$$

$$0,2 \leq Si \leq 3,0\%$$

$$0,005 \leq Al \leq 2,0\%$$

5 $Mo < 1,0\%$

$$Cr \leq 1,0\%$$

$$P < 0,02\%$$

$$Ti \leq 0,20\%$$

$$V \leq 0,40\%$$

10 $Ni \leq 1,0\%$

$$Nb \leq 0,20\%$$

15 siendo el resto de la composición hierro e impurezas inevitables que resultan de la fusión, y en la que dicha lámina de acero comprende una capa de un nitruro interno de al menos un tipo de nitruro seleccionado del grupo que consiste en nitruro de Si, nitruro de Mn, nitruro de Al, nitruro complejo que comprende Si y Mn, nitruro complejo que comprende Si y Al, nitruro complejo que comprende Mn y Al, y nitruro complejo que comprende Si, Mn y Al.

El segundo objeto de la invención es un procedimiento para fabricar esta lámina de acero galvanizada o recocida después de la galvanización por inmersión en caliente, que comprende las etapas que consisten en:

- a) someter a una lámina de acero que tiene la composición anterior a un recocido en un horno para formar una lámina de acero recocida, comprendiendo dicho horno:
- 20 - una primera zona de calentamiento en la que dicha lámina de acero se precalienta desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de calentamiento T1, en una atmósfera no nitrurante que tiene un punto de rocío menor que -30°C,
- 25 - una segunda zona de calentamiento en la que dicha lámina de acero precalentada se calienta desde dicha temperatura de calentamiento T1 hasta una temperatura de calentamiento T2, en una atmósfera nitrurante que tiene un punto de rocío entre -30 y -10°C,
- una tercera zona de calentamiento en la que dicha lámina de acero precalentada se calienta adicionalmente desde dicha temperatura de calentamiento T2 hasta una temperatura de impregnación T3 en una atmósfera no nitrurante que tiene un punto de rocío menor que -30°C,
- 30 - una zona de impregnación en la que dicha lámina de acero calentada se impregna a dicha temperatura de impregnación T3 durante un tiempo t3, en una atmósfera no nitrurante que tiene un punto de rocío menor que -30°C, y
- una zona de enfriamiento en la que dicha lámina de acero se enfría desde la temperatura de impregnación T3 hasta una temperatura T4, en una atmósfera no nitrurante que tiene un punto de rocío menor que -30°C,
- 35 b) galvanizar por inmersión en caliente dicha lámina de acero recocida, para formar una lámina de acero revestida a base de cinc, y
- c) opcionalmente, someter a dicha lámina de acero revestida a base de cinc a un tratamiento formador de aleación, para formar una lámina de acero recocida después de la galvanización.

40 A fin de obtener la lámina de acero galvanizada o recocida después de la galvanización por inmersión en caliente según la invención, se proporciona una lámina de acero que comprende los siguientes elementos:

- 45 - carbono con un contenido entre 0,01 y 0,22% en peso. Este elemento es esencial para obtener buenas propiedades mecánicas, pero no debe estar presente en una cantidad demasiado grande, a fin de no romper la soldabilidad. Para promover la capacidad de endurecimiento y para obtener un límite elástico R_e suficiente, y también para formar austenita residual estabilizada, el contenido de carbono no debe ser menor que 0,01% en peso. Tiene lugar una transformación bainítica a partir de una estructura austenítica formada a temperatura elevada, y se forman laminillas de ferrita/bainita.

Dada la solubilidad muy baja de carbono en ferrita, en comparación con austenita, el carbono de la austenita es rechazado entre las laminillas. Debido al silicio y manganeso, hay muy poca precipitación de carburo. De este modo, la austenita interlaminar se enriquece progresivamente con carbono, sin que precipite ningún carburo. Este enriquecimiento es tal que se estabiliza la austenita, es decir, la transformación martensítica de esta austenita no tiene lugar al enfriar hasta la temperatura ambiente.

- Manganeso con un contenido entre 0,50 y 2,0% en peso. El manganeso promueve la capacidad de endurecimiento, haciendo posible lograr un límite elástico R_e elevado. El manganeso promueve la formación de austenita, contribuye a reducir la temperatura de comienzo de la transformación martensítica M_s y a estabilizar la austenita. Sin embargo, es necesario evitar que el acero tenga un contenido de manganeso demasiado elevado a fin de evitar la segregación, la cual se puede demostrar durante el tratamiento térmico de la lámina de acero. Además, una adición excesiva de manganeso provoca la formación de una capa de óxido de manganeso interna gruesa que provoca fragilidad, y la adhesión del revestimiento a base de cinc no será suficiente.

- Silicio con un contenido entre 0,2 y 3,0% en peso. El silicio mejora el límite elástico R_e del acero. Este elemento estabiliza la ferrita y la austenita residual a temperatura ambiente. El silicio inhibe la precipitación de cementita al enfriar a partir de austenita, retardando considerablemente el crecimiento de carburos. Esto surge del hecho de que la solubilidad de silicio en cementita es muy baja, y del hecho de que el silicio incrementa la actividad del carbono en austenita. De este modo, cualquier núcleo de cementita que se forme estará rodeado por una región austenítica rica en silicio, y será rechazado a la interfaz precipitado-matriz. Esta austenita enriquecida en silicio es también más rica en carbono, y el crecimiento de la cementita se ralentiza debido a la difusión reducida que resulta del gradiente de actividad del carbono reducido entre la cementita y la región austenítica vecina. Por lo tanto, esta adición de silicio contribuye a estabilizar una cantidad de austenita residual suficiente para obtener un efecto de TRIP. Durante la etapa de recocido para mejorar la humectabilidad de la lámina de acero, se forman nitruros de silicio internos y nitruros complejos que comprenden silicio, aluminio y manganeso, y se dispersan bajo la superficie de la lámina. Sin embargo, una adición excesiva de silicio induce la oxidación selectiva externa indeseada durante la impregnación, lo que dificulta la humectabilidad y la cinética del recocido después de la galvanización.

- Aluminio con un contenido entre 0,005 y 2,0% en peso. Al igual que el silicio, el aluminio estabiliza ferrita e incrementa la formación de ferrita a medida que la lámina de acero se enfría. No es muy soluble en cementita, y se puede usar a este respecto para evitar la precipitación de cementita cuando el acero se mantiene a una temperatura de transformación bainítica y para estabilizar la austenita residual. A fin de desoxidar el acero, es necesaria una cantidad mínima de aluminio.

- Molibdeno con un contenido menor que 1,0. El molibdeno favorece la formación de martensita, e incrementa la resistencia a la corrosión. Sin embargo, un exceso de molibdeno puede promover el fenómeno de agrietamiento en frío en las zonas de soldadura, y reducir la tenacidad del acero.

Quando se desea una lámina de acero recocida después de la galvanización por inmersión en caliente, el proceso convencional requiere la adición de Mo para evitar la precipitación de carburos durante el recalentamiento tras la galvanización. Aquí, gracias a la nitruración interna del silicio, aluminio y magnesio, se puede llevar a cabo el tratamiento formador de aleación de la lámina de acero galvanizada a una temperatura menor que la de la lámina de acero galvanizada convencional que no comprende ningún nitruro interno. En consecuencia, el contenido de molibdeno se puede reducir y puede ser menor que 0,01% en peso, debido a que no es necesario retrasar la transformación bainítica como es el caso durante el tratamiento formador de aleación de la lámina de acero galvanizada convencional.

- Cromo con un contenido que no supera el 1,0% en peso. El contenido de cromo se debe limitar a fin de evitar problemas de aspecto de la superficie cuando se galvaniza el acero.

- Fósforo con un contenido que no supera el 0,02% en peso, y preferiblemente que no supera 0,015% en peso. El fósforo, en combinación con el silicio, incrementa la estabilidad de la austenita residual suprimiendo la precipitación de carburos.

- Titanio con un contenido que no supera 0,20% en peso. El titanio mejora el límite elástico de R_e ; sin embargo, su contenido se debe limitar a 0,20% en peso, a fin de evitar degradar la tenacidad.

- Vanadio con un contenido que no supera 0,40% en peso. El vanadio mejora el límite elástico de R_e mediante refinamiento del grano, y mejora la soldabilidad del acero. Sin embargo, por encima de 0,40% en peso, la tenacidad del acero se degrada y existe riesgo de aparición de grietas en las

zonas de soldadura.

- Níquel con un contenido que no supera 1,0% en peso. El níquel incrementa el límite elástico de R_e . Su contenido está limitado generalmente a 1,0% en peso debido a su coste elevado.
- Niobio con un contenido que no supera 0,20% en peso. El niobio promueve la precipitación de carbonitruros, incrementando de ese modo el límite elástico de R_e . Sin embargo, por encima de 0,20% en peso, la soldabilidad y la conformabilidad en caliente se degrada.

El resto de la composición consiste en hierro y otros elementos que habitualmente se espera encontrar e impurezas que resultan de la fusión del acero, en proporciones que no tienen influencia sobre las propiedades deseadas.

La lámina de acero se somete en primer lugar a un recocido para formar una lámina de acero recocida, antes de ser galvanizada por inmersión en caliente en un baño de cinc fundido, y opcionalmente tratada térmicamente para formar una lámina de acero recocida después de la galvanización.

Dicho recocido se lleva a cabo en un horno que comprende una primera zona de calentamiento, una segunda zona de calentamiento, una tercera zona de calentamiento y una zona de impregnación, seguida de una zona de enfriamiento.

La lámina de acero se precalienta en la primera zona de calentamiento, desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de calentamiento T1, en una atmósfera no nitrurante que tiene un punto de rocío menor que -30°C , a fin de formar una lámina de acero precalentada.

Durante el primer calentamiento de la lámina de acero, es esencial limitar el punto de rocío a fin de evitar la oxidación del hierro sobre la superficie del acero, lo que disminuiría a la humectabilidad.

La temperatura de calentamiento T1 está preferiblemente entre 450 y 550°C . Esto es debido a que cuando la temperatura está por debajo de 450°C , no es posible la reacción de oxidación selectiva de Si, Mn y Al. De hecho, esta reacción es un mecanismo controlado por difusión, y está térmicamente activada. Además, cuando la temperatura de la lámina de acero es mayor que 550°C durante la primera etapa de calentamiento, debido a que el silicio, aluminio y manganeso son más oxidables que el hierro, se forma una capa externa delgada de Si y/o Al y/o Mn sobre la superficie de la lámina de acero. Esta capa de óxido exterior disminuye la humectabilidad de la lámina de acero.

Esta lámina de acero precalentada se calienta entonces en una segunda zona de calentamiento, desde dicha temperatura de calentamiento T1 hasta una temperatura de calentamiento T2, a fin de formar una lámina de acero calentada. Dicha etapa de calentamiento se lleva a cabo en una atmósfera nitrurante que tiene un punto de rocío entre -30 y -10°C , cuyo efecto es inhibir la oxidación superficial de silicio, aluminio y manganeso al disminuir la superficie de la lámina de acero en silicio, aluminio y manganeso libres, mediante precipitación de una capa de un nitruro interno de al menos un tipo de nitruro seleccionado del grupo que consiste en nitruro de silicio, nitruro de manganeso, nitruro de aluminio, nitruro complejo que comprende silicio y manganeso, nitruro complejo que comprende silicio y aluminio, nitruro complejo que comprende manganeso y aluminio, nitruro complejo que comprende silicio, manganeso y aluminio. Se ha de observar que, en estas condiciones, no se forma más capa exterior de nitruro de hierro sobre la superficie de dicha lámina de acero calentada. De este modo, no se disminuye la humectabilidad de dicha lámina de acero.

En la segunda zona de calentamiento, es esencial que el punto de rocío no sea menor que -30°C . Esto es debido a que no se evita la oxidación superficial de silicio, de manganeso y de aluminio, y se disminuye la humectabilidad. Sin embargo, si el punto de rocío es mayor que -10°C , la adsorción de oxígeno sobre la superficie del acero se hace demasiado intensa, previniendo la adsorción de nitrógeno necesario.

La atmósfera nitrurante en dicha segunda zona de calentamiento puede comprender 3 a 10% en volumen de amoníaco (NH_3), 3 a 10% en volumen de hidrógeno, siendo el resto de la composición nitrógeno e impurezas inevitables. Si el contenido es menor que 3% en volumen de amoníaco, la capa de nitruro interno no es suficientemente gruesa para mejorar la humectabilidad, mientras que un exceso de amoníaco conduce a la formación de una capa gruesa, y se disminuyen las características mecánicas del acero.

Durante la segunda etapa de calentamiento, la disociación del amoníaco sobre la superficie del acero permite la creación de un flujo de nitrógeno que penetra en la lámina de acero. Este flujo de nitrógeno conduce a la nitruración interna del silicio, aluminio y manganeso, y evita la oxidación exterior de silicio, aluminio y manganeso.

La temperatura de calentamiento T2 está preferiblemente entre 480 y 720°C .

La lámina de acero calentada se calienta entonces adicionalmente en la tercera zona de calentamiento hasta una temperatura de impregnación T3, se impregna en la zona de impregnación a dicha temperatura de impregnación T3 durante un tiempo t_3 , y subsiguientemente se enfría desde la temperatura de impregnación T3 hasta una

temperatura T4.

La atmósfera en la tercera zona de calentamiento, zona de impregnación y zona de enfriamiento es una atmósfera cuyo punto de rocío es menor que -30°C , de manera que se evita la oxidación de la lámina de acero, y de este modo no se disminuye la humectabilidad.

- 5 La atmósfera en las zonas de calentamiento primera y tercera, zona de impregnación y zona de enfriamiento es una atmósfera no nitrurante que puede comprender 3 a 10% en volumen de hidrógeno, siendo el resto de la composición nitrógeno e impurezas inevitables.

10 De hecho, con un recocido nitrurante completo, es decir, si la atmósfera en las zonas del primer calentamiento, del segundo calentamiento, del tercer calentamiento, de impregnación y de enfriamiento es una atmósfera nitrurante, se forma sobre la capa de nitruro interno una capa de nitruro de hierro externa de alrededor de $10\ \mu\text{m}$. De este modo, se disminuirá la humectabilidad, las características mecánicas y la conformabilidad de la lámina de acero.

15 A fin de obtener una lámina de acero galvanizada o recocida después de la galvanización por inmersión en caliente que tenga una microestructura de TRIP que comprenda ferrita, austenita residual, y opcionalmente martensita y/o bainita, dicha temperatura de impregnación T3 está preferiblemente entre 720 y 850°C , y el tiempo T3 está preferiblemente entre 20 y 180 s. De este modo, la temperatura de calentamiento T2 está entre T1 y T3.

Cuando la lámina de acero está a la temperatura T3, se forma una estructura de fase dual compuesta de ferrita y austenita. Cuando T3 está por encima de 850°C , la relación en volumen de austenita crece demasiado, y se produce la oxidación selectiva externa de la superficie del acero. Pero cuando T3 está por debajo de 720°C , el tiempo requerido para formar una relación en volumen suficiente de austenita es demasiado elevado.

- 20 En estas condiciones, dicho nitruro interno se forma preferiblemente a una profundidad entre $2,0$ y $12,0\ \mu\text{m}$ desde la superficie de la lámina de acero.

25 Si el tiempo t_3 es mayor que 180 s, los granos de austenita se hacen más bastos, y el límite elástico R_e del acero después de la conformación será limitado. Además, la capacidad de endurecimiento del acero se reduce y puede ocurrir la oxidación selectiva externa sobre la superficie del acero. Sin embargo, si la lámina de acero se impregna durante un tiempo t_3 menor que 20 s, la proporción de austenita formada será insuficiente, y no se formará suficiente austenita residual ni opcionalmente martensita y/o bainita durante el enfriamiento.

La lámina de acero calentada se enfría a una temperatura T4 cerca de la temperatura del baño de cinc fundido, a fin de evitar el enfriamiento o el recalentamiento de dicho baño. T4 está así entre 460 y 510°C . Por lo tanto, se puede obtener un revestimiento a base de cinc que tiene una estructura homogénea.

- 30 Cuando la lámina de acero se enfría, se sumerge en caliente en el baño de cinc fundido, cuya temperatura está preferiblemente entre 450 y 500°C .

35 Cuando se requiere una lámina de acero galvanizada por inmersión en caliente, el contenido de molibdeno en la lámina de acero puede ser mayor que 0,01% en peso (pero siempre limitado a 1,0% en peso), y el baño de cinc fundido contiene preferiblemente 0,14 a 0,3% en peso de aluminio, siendo el resto cinc e impurezas inevitables. El aluminio se añade en el baño a fin de inhibir la formación de aleaciones interfaciales de hierro y cinc que son frágiles y de este modo no se pueden conformar. Cuando la tira se sumerge en el baño de cinc, se forma una capa delgada de Fe_2Al_5 (grosor menor que $0,2\ \mu\text{m}$) en la interfaz entre el acero y el cinc. Esta capa asegura una buena adhesión de cinc al acero, y se puede conformar debido a su grosor muy delgado. Sin embargo, si el contenido de aluminio es mayor que 0,3% en peso, el aspecto superficial del revestimiento seco está disminuido debido a un crecimiento demasiado intenso de óxido de aluminio sobre la superficie del cinc líquido.

40 Cuando abandona el baño, la lámina de acero se seca mediante proyección de un gas, a fin de ajustar el grosor del revestimiento a base de cinc. Este grosor, que generalmente está entre 3 y $20\ \mu\text{m}$, se determina según la resistencia requerida a la corrosión.

45 Cuando se requiere un recocido después de la galvanización por inmersión en caliente, el contenido de molibdeno en la lámina de acero es preferiblemente menor que 0,01% en peso, y el baño de cinc fundido contiene preferiblemente 0,08 a 0,135% en peso de aluminio disuelto, siendo el resto cinc e impurezas inevitables. El aluminio se añade en el baño a fin de desoxidar el cinc fundido, y hacer que sea más fácil controlar el grosor del revestimiento a base de cinc. En esa condición, se induce la precipitación de la fase delta (FeZn_7) a lo largo de la interfaz entre el acero y el cinc.

50 Cuando abandona el baño, la lámina de acero se seca mediante proyección de un gas, a fin de ajustar el grosor del revestimiento a base de cinc. Este grosor, que generalmente está entre 3 y $10\ \mu\text{m}$, se determina según la resistencia requerida a la corrosión. Dicha lámina de acero revestida a base de cinc se trata finalmente con calor de manera que se obtiene un revestimiento hecho de una aleación de cinc-hierro, mediante difusión del hierro del acero al cinc del

revestimiento.

Este tratamiento formador de aleación se puede llevar a cabo manteniendo dicha lámina de acero a una temperatura T5 entre 460 y 510°C durante un tiempo de impregnación t5 entre 10 y 30 s. Gracias a la ausencia de la oxidación selectiva externa del silicio, aluminio y manganeso, esta temperatura T5 es menor que las temperaturas convencionales formadoras de aleación. Por esa razón no se requieren grandes cantidades de molibdeno al acero, y el contenido de molibdeno en el acero se puede limitar a menos de 0,01% en peso. Si la temperatura T5 está por debajo de 460°C, no es posible la formación de una aleación de hierro y cinc. Si la temperatura T5 está por encima de 510°C, es difícil formar austenita estable, debido a la precipitación de carburo indeseado, y no se puede obtener el efecto de TRIP. El tiempo t5 se ajusta de manera que el contenido medio de hierro en la aleación está entre 8 y 12% en peso, lo que es un buen compromiso para mejorar la soldabilidad del revestimiento y limitar la formación de polvo mientras se conforma.

La invención se ilustrará ahora mediante ejemplos dados a título de indicación no limitante y con referencia a las figuras 1, 2 y 3.

Se llevó a cabo un primer ensayo usando muestras (A a E) que proceden de una lámina de 0,8 mm de grosor fabricada a partir de un acero cuya composición se da en la tabla I. El recocido de la lámina de acero se lleva a cabo en un horno de tubo radiante que comprende una primera zona de calentamiento, una segunda zona de calentamiento, una tercera zona de calentamiento, y una zona de impregnación seguida de una zona de enfriamiento.

Tabla I: Composición química de la lámina de acero según la invención, en % en peso, siendo el resto de la composición hierro e impurezas inevitables (muestras A a E).

Tabla I

C	Mn	Si	Al	Mo	Cr	P	Ti	V	Ni	Nb
0,20	1,73	1,73	0,01	0,005	0,02	0,01	0,005	0,005	0,01	0,005

La humectabilidad y la adherencia de una muestra A recocida según la invención se comparó en primer lugar con la humectabilidad y adherencia de la muestra B recocida convencionalmente y galvanizada por inmersión en caliente. También se llevó a cabo la comparación con las muestras C, D y E, que se recocieron con un recocido que comprende al menos una etapa realizada bajo una atmósfera nitrurante pero con condiciones diferentes de la invención. Los resultados se muestran en la tabla II.

1 – Producción de láminas de acero recocidas por inmersión en caliente según la invención

La muestra A se calienta desde la temperatura ambiente (T = 20°C) hasta 500°C en la primera zona de calentamiento, en la que la atmósfera tiene un punto de rocío de -40°C. La atmósfera en dicha primera zona de calentamiento comprende 5% en volumen de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables.

Después, la muestra A se calienta desde 500°C hasta 700°C en la segunda zona de calentamiento, en la que la atmósfera tiene un punto de rocío de -20°C. La atmósfera en dicha segunda zona de calentamiento es una atmósfera nitrurante que comprende 8% en volumen de amoníaco, 5% en volumen de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables.

Finalmente, la muestra A se calienta adicionalmente desde 700°C hasta 800°C en la tercera zona de calentamiento, y se impregna a 800°C durante 50 s en la zona de impregnación, y después se enfría hasta 460°C en la zona de enfriamiento. La atmósfera en la tercera zona de calentamiento, en la zona de impregnación y en la zona de enfriamiento tiene un punto de rocío de -40°C, y comprende 5% en volumen de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables.

2 – Producción de una lámina de acero recocida convencional

La muestra B se recuece convencionalmente en una atmósfera no nitrurante. Se calienta desde la temperatura ambiente (T = 20°C) hasta 800°C en las zonas primera, segunda y tercera, en las que la atmósfera tiene un punto de rocío de -40°C.

Después, la muestra B se impregna a 800°C durante 50 s en la zona de impregnación, y después se enfría hasta 460°C en la zona de enfriamiento. La atmósfera en las zonas de impregnación y de enfriamiento tiene un punto de rocío de -40°C.

La atmósfera en dichas zonas de primer calentamiento, de segundo calentamiento, de tercer calentamiento, de impregnación y de enfriamiento comprende 5% en volumen de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno e impurezas

inevitables.

3 – Producción de láminas de acero recocidas en las que la recocción comprende al menos una etapa realizada bajo una atmósfera nitrurante

5 La muestra C se calienta desde la temperatura ambiente ($T = 20^{\circ}\text{C}$) hasta 500°C en la primera zona de calentamiento, en la que la atmósfera tiene un punto de rocío de -40°C . La atmósfera en dicha primera zona de calentamiento comprende 5% en volumen de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables.

10 Después, la muestra C se calienta desde 500 hasta 600°C en la segunda zona de calentamiento, en la que la atmósfera tiene un punto de rocío de -20°C . La atmósfera en dicha segunda zona de calentamiento es una atmósfera nitrurante que comprende 8% en volumen de amoníaco, 5% en volumen de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables.

Finalmente, la muestra C se calienta desde 600 hasta 800°C en la tercera zona de calentamiento, y se impregna a 800°C durante 50 s en la zona de impregnación, y se enfría hasta 460°C en la zona de enfriamiento. La atmósfera en las zonas de tercer calentamiento, de impregnación y de enfriamiento tiene un punto de rocío de -40°C , y comprende 5% en volumen de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables.

15 La muestra D se calienta desde la temperatura ambiente ($T = 20^{\circ}\text{C}$) hasta 600°C en la primera zona de calentamiento, en la que la atmósfera tiene un punto de rocío de -40°C . La atmósfera en dicha primera zona de calentamiento comprende 5% en volumen de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables.

20 Después, la muestra D se calienta desde 600 hasta 700°C en la segunda zona de calentamiento, en la que la atmósfera tiene un punto de rocío de -20°C . La atmósfera en dicha segunda zona de calentamiento es una atmósfera nitrurante que comprende 8% en volumen de amoníaco, 5% en volumen de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables.

25 Finalmente, la muestra D se calienta adicionalmente desde 700 hasta 800°C en la tercera zona de calentamiento, y se impregna a 800°C durante 50 s en la zona de impregnación, y se enfría hasta 460°C en la zona de enfriamiento. La atmósfera en las zonas de tercer calentamiento, de impregnación y de enfriamiento tiene un punto de rocío de -40°C , y comprende 5% en volumen de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables.

30 La muestra E se calienta desde la temperatura ambiente ($T = 20^{\circ}\text{C}$) hasta 800°C en las zonas de calentamiento primera, segunda y tercera, se impregna a 800°C durante 50 s en la zona de impregnación, y después se enfría hasta 460°C en la zona de enfriamiento. La atmósfera en dichas zonas de primer calentamiento, de segundo calentamiento, de tercer calentamiento, de impregnación y de enfriamiento tiene un punto de rocío de -20°C . Es una atmósfera nitrurante que comprende 8% en volumen de amoníaco, 5% en volumen de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables.

35 Tras enfriar, las muestras A, B, C, D y E se galvanizan por inmersión en caliente en un baño de cinc fundido que comprende 0,12% en peso de aluminio, siendo el resto cinc e impurezas inevitables. La temperatura de dicho baño es 460°C . Después de secar con nitrógeno y enfriar el revestimiento de cinc, el grosor del revestimiento de cinc es $7\ \mu\text{m}$.

La Figura 1 es una fotografía de las muestras A, C, D y E que se han galvanizado por inmersión en caliente. La línea discontinua representa el nivel del baño. El revestimiento a base de cinc se representa por debajo de esta línea.

Tabla II

	Humectabilidad	Adherencia	Aspecto de la superficie
Muestra A*	Buena	Buena	Bueno
Muestra B**	Mala	Mala	Malo
Muestra C	Mala	Mala	Malo
Muestra D	Media	Media	Medio
Muestra E	Media	Media	Medio

* según la invención

40 ** según el proceso convencional

La Figura 2 representa una microfotografía de una vista en sección de la muestra A recocida según la invención, en

la que se puede observar que la lámina de acero comprende una capa de nitruro interno que tiene un grosor de 13 μm .

- 5 La Figura 3 representa una microfotografía de una vista en sección de la muestra E recocida en una atmósfera nitrurante, en la que se puede observar que la lámina de acero comprende una capa de nitruro interno que tiene un grosor de 8 μm y una capa externa adicional de nitruro de hierro que tiene un grosor de 8 μm .

La muestra A, que se ha galvanizado por inmersión en caliente, se somete entonces a un tratamiento formador de aleación calentándola hasta 480°C, y manteniéndola a esta temperatura durante 19 s. Se ha comprobado que la microestructura de TRIP de la lámina de acero recocida después de la galvanización por inmersión en caliente obtenida según la invención no se perdió por este tratamiento formador de aleación.

- 10 A fin de obtener la formación de aleación del revestimiento a base de cinc de la muestra B, es necesario calentarla hasta 540°C, y mantenerla a esta temperatura durante 20 s. Con tal tratamiento, se ha comprobado que se produce la precipitación de carburo, la austenita residual ya no se conserva durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, y que el efecto de TRIP desapareció.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar una lámina de acero galvanizada o recocida después de la galvanización por inmersión en caliente, que comprende las etapas que consisten en:

a) proporcionar una lámina de acero con una composición que comprende, en peso:

- 5 $0,01 \leq C \leq 0,22\%$
- $0,50 \leq Mn \leq 2,0\%$
- $0,2 \leq Si \leq 3,0\%$
- $0,005 \leq Al \leq 2,0\%$
- $Mo < 1,0\%$
- 10 $Cr \leq 1,0\%$
- $P < 0,02\%$
- $Ti \leq 0,20\%$
- $V \leq 0,40\%$
- $Ni \leq 1,0\%$
- 15 $Nb \leq 0,20\%$,

siendo el resto de la composición hierro e impurezas inevitables que resultan de la fusión,

b) someter a dicha lámina de acero a un recocido en un horno para formar una lámina de acero recocida, comprendiendo dicho horno:

- 20 - una primera zona de calentamiento en la que dicha lámina de acero se precalienta desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de calentamiento T1, en una atmósfera no nitrurante que tiene un punto de rocío menor que $-30^{\circ}C$,
- una segunda zona de calentamiento en la que dicha lámina de acero precalentada se calienta desde dicha temperatura de calentamiento T1 hasta una temperatura de calentamiento T2, en una atmósfera nitrurante que tiene un punto de rocío entre -30 y $-10^{\circ}C$,
- 25 - una tercera zona de calentamiento en la que dicha lámina de acero precalentada se calienta adicionalmente desde dicha temperatura de calentamiento T2 hasta una temperatura de impregnación T3, en una atmósfera no nitrurante que tiene un punto de rocío menor que $-30^{\circ}C$,
- una zona de impregnación en la que dicha lámina de acero calentada se impregna a dicha temperatura de impregnación T3 durante un tiempo t3, en una atmósfera no nitrurante que tiene un punto de rocío menor que $-30^{\circ}C$, y
- 30 - una zona de enfriamiento en la que dicha lámina de acero se enfría desde la temperatura de impregnación T3 hasta una temperatura T4, en una atmósfera no nitrurante que tiene un punto de rocío menor que $-30^{\circ}C$,

35 c) galvanizar por inmersión en caliente dicha lámina de acero recocida, para formar una lámina de acero revestida a base de cinc, y

d) opcionalmente, someter a dicha lámina de acero revestida a base de cinc a un tratamiento formador de aleación, para formar una lámina de acero recocida después de la galvanización.

40 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha atmósfera nitrurante en la segunda zona de calentamiento comprende, en volumen, 3 a 10% de amoníaco, 3 a 10% de hidrógeno, siendo el resto de la composición nitrógeno e impurezas inevitables.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha temperatura de calentamiento T1 está entre 450 y $550^{\circ}C$.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha temperatura de calentamiento

T2 está entre 480 y 720°C.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha temperatura de impregnación T3 está entre 720 y 850°C.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el tiempo t3 está entre 20 y 180 s.

5 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha atmósfera no nitrurante en las zonas de primer calentamiento, de tercer calentamiento, de impregnación y de enfriamiento comprende 3 a 10% en volumen de hidrógeno, siendo el resto de la composición nitrógeno e impurezas inevitables.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha temperatura T4 está entre 460 y 510°C.

10 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que, cuando se requiere una lámina de acero galvanizada por inmersión en caliente, la galvanización por inmersión en caliente se lleva a cabo sumergiendo en caliente dicha lámina de acero reducida en un baño fundido que comprende de 0,14 a 0,3% en peso de aluminio, siendo el resto cinc e impurezas inevitables.

15 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que, cuando se requiere una lámina de acero recocida después de la galvanización por inmersión en caliente, la galvanización por inmersión en caliente se lleva a cabo sumergiendo en caliente dicha lámina de acero reducida en un baño fundido que comprende de 0,08 a 0,135% en peso de aluminio, siendo el resto cinc e impurezas inevitables.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el contenido de molibdeno de dicha lámina de acero es menor que 0,01% en peso.

20 12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que dicho tratamiento formador de aleación se lleva a cabo calentando dicha lámina de acero revestida a base de cinc a una temperatura T5 entre 460 y 510°C durante un tiempo de impregnación T5 entre 10 y 30 s.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que la temperatura de dicho baño fundido está entre 450 y 500°C.

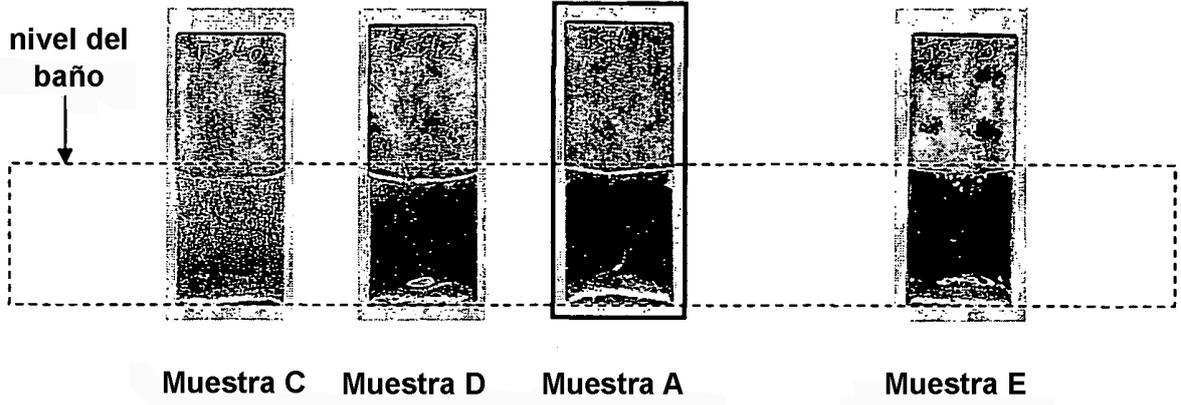


Figura 1

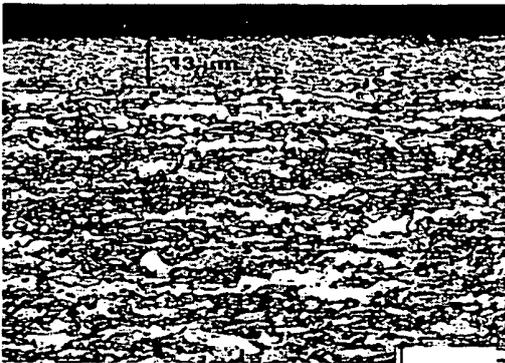


Figura 2

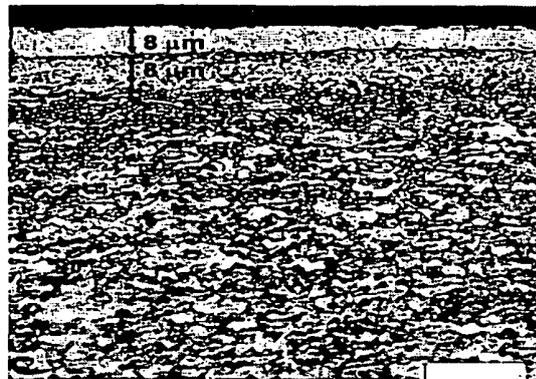


Figura 3