



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 544 607

61 Int. Cl.:

C22C 38/04 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01) C21D 9/46 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 20.10.2011 E 11787726 (6)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 20.05.2015 EP 2630269
- (54) Título: Chapa de acero laminada en caliente o en frio, su procedimiento de fabricación y su uso en
- (30) Prioridad:

21.10.2010 WO PCT/FR2010/052254

la industria del automóvil

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 02.09.2015

(73) Titular/es:

ARCELORMITTAL INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO SL (100.0%) C/ Chavarri, 6 48910 Sestao, Bizkaia, ES

(72) Inventor/es:

SCOTT, COLIN y CUGY, PHILIPPE

(74) Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

DESCRIPCIÓN

Chapa de acero laminada en caliente o en frio, su procedimiento de fabricación y su uso en la industria del automóvil.

[0001] La invención se refiere a la metalurgia y, de manera más particular, a las chapas laminadas en caliente o en frío de acero hierro-manganeso susceptibles de ser utilizadas en la industria del automóvil.

[0002] Los aceros austeníticos de Fe-Mn-C se utilizan en la industria del automóvil para la realización de piezas de estructura de muy alta resistencia, en forma principalmente de chapas laminadas en caliente o en frío. Estos presentan la ventaja, en comparación con los aceros al carbono utilizados para estos mismos usos, de ser más ligeros, lo que permite obtener ahorros de energía apreciables durante el uso del vehículo. Esta familia de aceros también se denomina «aceros TWIP» (TWinning Induced Plasticity). Su resistencia mecánica es elevada (resistencia a la tracción Rm > 1000 MPa) y su ductilidad considerable (alargamiento de rotura A > 50 %). Estos tienen una excelente capacidad de formación y una gran capacidad para absorber la energía en caso de choque. Esto los vuelve particularmente aptos para la fabricación de piezas de seguridad y de estructura de vehículos.

[0003] Su contenido de Mn es de al menos el 10 %, con frecuencia del orden de entre el 15 y el 35 %, su contenido de C puede llegar, por ejemplo, hasta el 1,5 %, y otros elementos tales como Al, Si, Cu, Ti, W, Mo, Cr, Ni, 20 Nb, V, etc. pueden estar presentes en cantidades significativas. Estas cantidades se expresan en porcentajes en peso, al igual que todos los contenidos citados en el texto que sigue.

[0004] Las propiedades mecánicas favorables de estos aceros son debidas a:

25 - a su estructura austenítica estable a todas las temperaturas entre -100 y +1200 °C;

5

- a su índice de endurecimiento elevado (n > 0,4) debido a un fuerte índice de maclado mecánico.

[0005] A temperatura ambiente, la energía de falla de apilamiento de estos aceros es suficientemente baja como para crear una competencia entre el maclado mecánico y el deslizamiento de las dislocaciones. La densidad de maclados aumentan con la deformación, el libre curso de las dislocaciones disminuye rápidamente. Este es el mecanismo que permite obtener las propiedades mecánicas favorables citadas anteriormente.

[0006] Entre los documentos que describen tales chapas, se pueden citar los siguientes.

35 **[0007]** El documento EP-A-1 067 203 describe las chapas de Fe-Mn fabricadas por colada directa en bandas delgadas. Las composiciones descritas son muy grandes, en particular el contenido de Al puede ir hasta el 6 %, el contenido de Cu hasta el 5 %, el contenido de Si hasta el 2,5 %, pero tienen preferencia los bajos contenidos de Si, Al, y Cu. Estos aceros tienen propiedades mecánicas notables, dado que se respeta su procedimiento de elaboración (colada en bandas delgadas con laminado en caliente posterior, preferentemente en línea con la colada, 40 laminado en frío y recocido de recristalización). Pero la colada en bandas delgadas es un procedimiento difícil de aplicar y poco adecuado para una producción en masa, como sería deseable para los productos destinados al automóvil.

[0008] El documento WO-A-03/025240 describe chapas de Fe-Mn de alta resistencia para tubos soldados, que comprenden entre el 10 y el 40 % de Mn, hasta el 2 % de C, hasta el 5 % de Si, hasta el 5 % de Al, hasta el 5 % de Cu. Numerosos otros elementos de aleación también pueden estar presentes. Sin embargo, son preferentes los bajos contenidos de Al (menos del 0,1 % y preferentemente el 0,01 % como máximo), Cu (menos del 1 %), Si (menos del 1 %, preferentemente menos del 0,5 %), en particular para Al el cual, en contenidos elevados, tiene el riesgo de formar nitruros, y así favorecer la formación de grietas durante las transformaciones en caliente. Asimismo, se le dan preferencia a los bajos contenidos de Si, porque el Si puede promover la formación de martensita durante la deformación en frío, y es desfavorable al decapado y a la soldabilidad del material.

[0009] El documento WO-A-2005/019483 describe chapas laminadas en caliente de acero Fe-C-Mn a Rm superior a 900 MPa y alargamiento de rotura elevada (Rm x A % > 45000). El contenido de C está ajustado al 0,5-55 0,7 % y el contenido de Mn al 17-24 %. El contenido de Al se mantiene a un nivel muy bajo, del 0,050 % como máximo, nuevamente para evitar la formación de nitruros de Al. La presencia importante de Si y Cu es posible, pero particularmente no deseada.

[0010] El documento WO-A-2006/056670 describe chapas comparables a aquellas del documento anterior, con contenidos de C un poco superiores (0,85-1,05 %) y contenidos de Mn más ajustados, de entre el 16 y el 19 %. Su resistencia Rm es superior a 1200 MPa y su producto con A% es superior a 65000 MPA.%. Pero estas propiedades elevadas no se obtienen en las chapas laminadas en caliente más que a costa de una ausencia total de carburos de hierro precipitados y de un tamaño de grano promedio de 10 µm como máximo. Para este propósito, son necesarios un enfriamiento rápido después del laminado en caliente seguido por un bobinado a baja 65 temperatura (<400 °C). Y si no se respetan bien las condiciones de composición y de tratamiento, existe el riesgo de formar la cementita en las zonas segregadas y en las juntas de los granos, lo que origina las propiedades

insuficientemente homogéneas en el producto.

15

[0011] El documento WO-A-2006/077301 describe chapas de acero de Fe-C-Mn laminadas en caliente, luego en frío, luego recocidas, destinadas a resistir la fisuración diferida, es decir a la aparición de fisuras posteriormente a su conformación. Con este fin, se introduce en el acero uno o varios elementos que deben servir de trampas de hidrógeno, que impiden que este elemento se concentre en las juntas de los granos austeníticos. Para este propósito, se pueden utilizar V, Ti, Nb, Cr y Mo, juntos o separadamente. El V es particularmente eficaz. La composición de acero y los tratamientos térmicos están ajustados para la obtención de las propiedades mecánicas elevadas y la resistencia a la fisuración diferida deseada, en particular con el objetivo de obtener carburos cuyo tamaño promedio esté comprendido entre 5 a 25 nm y situados principalmente en la posición intragranular.

[0012] El documento WO-A-2008/007192 describe chapas comparables a aquellas del documento anterior, que es más probable que sean revestidas por Zn o una aleación de Zn en las condiciones que permiten la formación de una capa rica en Fe y Mn con la interfase metal-revestimiento.

[0013] El documento WO-A-93/13 233 describe chapas de Fe-Mn austeníticas con Mn = 15-35 %, C = 0-1,5 %, preferentemente 0-0,7 %, Al = 0,1-6 %, Si ≤ 0,6 %, con contenidos de Mn y Al situados simultáneamente en un dominio determinado. Las mismas presentan una resistencia, una capacidad de formación y una soldabilidad elevadas. Los documentos WO-A-95/26423, WO-A-97/24467 describen chapas comparables. Otros elementos pueden estar presentes en intervalos de contenidos muy amplios, por ejemplo hasta el 5 % de Cu. El documento W0-A-2007/074994 describe aceros comparables (que sin embargo pueden contener solo el 5 % de Mn) destinados a ser galvanizados para mejorar su resistencia a la corrosión en medio salino.

[0014] El documento W0-A-2008/078962 describe chapas de Fe-Mn que contienen hasta el 0,5 % solamente de C, y de otros elementos de los cuales posiblemente Cu hasta el 10 %. Las mismas contienen austenita residual y martensita. Estas presentan una buena resistencia, pero su resistencia a la tracción, aunque relativamente elevada, y su alargamiento de rotura son, no obstante, inferiores a aquellos materiales anteriormente descritos.

[0015] El documento WO-A-2007/075006 describe chapas de Fe-Mn laminadas en caliente o en frío, 30 destinadas a ser revestidas y que presentan una buena calidad de superficie. Las mismas contienen el 0,2-1,5 % de C, el 10-25 % de Mn, el 0,01-3 % de Al y el 0,005-2 % de Si.

[0016] El documento WO-A-2008/078904 describe chapas de Fe-Mn laminadas en caliente o en frío con altas propiedades mecánicas y buena calidad de la superficie, que contienen el 0,2-1,5 % de C, el 10-25 % de Mn, el 0,3-35 3,0 % de Al y no Si.

[0017] El documento WO-A-2008/078940 describe chapas de Fe-Mn laminadas en caliente o en frío con altas propiedades mecánicas y buena calidad de la superficie, que contienen el 0,2-1,5 % de C, el 10-25 % de Mn, el 0,3-3,0 % de Al y no Si, y al menos un elemento entre Si, Ti y Nb. Las mismas destacan por una buena capacidad de 40 absorber los choques.

[0018] Sin embargo, esta familia de aceros ricos en Mn o también en C, hace que los mismos puedan alcanzar niveles de contención y de deformación elevados, presentan una importante sensibilidad a diferentes formas de daño por hidrógeno, principalmente a la corrosión bajo tensión. Los documentos que se han citado, en 45 particular, no proponen la solución a este problema.

[0019] El objetivo de la invención es poner a disposición de los usuarios, principalmente a los fabricantes de automóviles, aceros de Fe-Mn en forma de chapas, laminadas en caliente o en frío, y probablemente electrocincadas, que tienen no solamente propiedades mecánicas elevadas deseadas, tales como una resistencia a 50 la tracción Rm superior o igual a 850 MPa y un alargamiento de rotura superior o igual al 50 % sobre chapa bruta de laminado en caliente o de recocido, y una gran aptitud a la deformación plástica, sino que presentan también una resistencia elevada a la corrosión bajo tensión tanto en medio acuoso como en medio salino.

[0020] Con este propósito, la invención tiene por objeto una chapa de acero laminada en caliente o en frío, caracterizada porque su composición es, en porcentajes ponderados:

```
- 0.6\% \le C \le 0.9\%;
```

- $17 \% \le Mn \le 22$;

- $0.2 \% \le AI \le 0.9 \%$;

- 0,2 % ≤ Si ≤ 1,1 %;

- $con 0.85 \% \le AI + Si \le 1.9 \%;$

1,2 % ≤ Cu ≤1,9 %;

S ≤ 0,030 %;

- $P \le 0.080 \%$;

65 - N ≤ 0.1 %:

opcionalmente

5

10

20

50

- Nb ≤ 0,25 % y, preferentemente, comprendido entre el 0,070 y el 0,25 %;
- V ≤ 0,5 % y, preferentemente, comprendido entre el 0,050 y el 0,5 %;
- Ti ≤ 0,5 % y, preferentemente, comprendido entre el 0,040 y el 0,5 %;
- Ni ≤ 2 %;
- trazas ≤ Cr ≤ 2 %, preferentemente ≤ 1%;
- B \leq 0,010 % y, preferentemente, comprendido entre el 0,0005 % y el 0,010 %;

siendo el resto hierro e impurezas resultantes de la elaboración.

[0021] Preferentemente, $0.4 \% \le AI \le 0.8 \%$.

15 **[0022]** Preferentemente, $0.2 \% \le Si \le 0.6 \%$.

[0023] Preferentemente, $17 \% \le Mn \le 18 \%$.

[0024] Preferentemente, el tamaño promedio de sus granos es menor que o igual a 5 μm.

[0025] Preferentemente, la fracción de superficie de sus carburos precipitados es menor que o igual al 1,5 %.

[0026] La misma puede comprender un revestimiento de Zn o de aleación de Zn obtenido por electrocincado.

- 25 **[0027]** La invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de una chapa de acero, caracterizado porque:
 - se elabora y cuela forma de una plancha un semiproducto de un acero que tiene la composición anterior;
 - luego se lleva el semiproducto a una temperatura comprendida entre 1100 y 1300 °C;
- 30 después se realiza un laminado en caliente de dicho semiproducto para obtener una chapa laminada en caliente, siendo la temperatura de dicho semiproducto al final del laminado de al menos 890 °C;
 - después se realiza un enfriamiento rápido de dicho semiproducto laminado en caliente, a una velocidad de al menos 40 °C/s, observando un retraso entre el final del laminado y el comienzo del enfriamiento tal que el punto definido por dicho retraso y dicha temperatura de final de laminado se encuentra situado dentro de un área definida
- 35 por el diagrama ABCD'E'F'A, y preferentemente ABCDEFA, tal como se muestra en la figura 1, sufriendo el metal un enfriamiento natural en el área libre durante dicho retraso;
 - seguidamente, se bobina dicha chapa laminada en caliente a una temperatura menor que o igual a 580 °C.
- [0028] De acuerdo con un variante de la invención, se desbobina dicha chapa laminada en caliente bobinada, 40 y se le aplica al menos un ciclo de laminado en frío/recocido para obtener una chapa laminada en frío.
 - **[0029]** Después de dicho o de dichos ciclos de laminado en frío/recocido, se le puede aplicar a dicha chapa laminada en frío una deformación en frío a un índice de reducción menor que o igual al 30 %.
- 45 **[0030]** La deformación en frío se puede realizar por un procedimiento elegido entre un laminado de endurecimiento, un aplanado bajo tracción en flexión alternada y un estiramiento simple.
 - [0031] La invención también tiene por objeto un uso en la industria del automóvil de una chapa laminada en caliente o en frío que tiene la composición anterior.
 - [0032] La chapa se puede utilizar en condiciones susceptibles de provocar una corrosión bajo tensión.
- [0033] Como se entenderá, la invención consiste en encontrar un equilibrio entre los contenidos de elementos principales Fe, Mn, Al y Cu que permiten asegurar a la vez propiedades mecánicas bien adaptadas a los usos habituales de aceros TWIP y una resistencia a la corrosión bajo tensión superior a aquellas de los aceros de esta familia conocidos en la actualidad. En particular, resulta que los pares Al-Cu y Al-Si presentan una importancia particular para la resolución de este problema.
- [0034] La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción que se proporciona a continuación, dada en referencia a la figura 1 que muestra un diagrama que presenta la influencia de la temperatura de final de laminado en caliente y del retraso entre el final del laminado en caliente y el principio de un enfriamiento rápido posterior sobre la fracción recristalizada después del bobinado, para los aceros de acuerdo con la invención.
- [0035] La sensibilidad a la corrosión bajo tensión se mide mediante dos procedimientos clásicos, llamados 65 «ensayos de cangilones» y «ensayos de deformación plástica».

[0036] El ensayo de cangilones consiste en partir de una matriz circular de, por ejemplo, 55 mm de diámetro, y estampar por medio de un punzón, por ejemplo, 33 mm de diámetro, para formar un cangilón, según las modalidades descritas en WO-A-2006/077301. En el presente caso, el factor β que determina la severidad del ensayo y que viene determinado por la relación entre el diámetro de la matriz y el diámetro del punzón, es de 1,67. El cangilón, el cual presenta tensiones internas como consecuencia de la deformación del metal, se sumerge a continuación en agua pura o salada, o en un bruma salada dependiendo del medio cuya influencia se desea evaluar, y se mide el número de días después del cual aparecen fisuras.

10 **[0037]** En el caso del ensayo de deformación plástica, se sumerge completamente una probeta de tracción convencional en un recipiente que contiene agua salada y luego se somete a una fuerza de tracción constante. Se observa después de cuánto tiempo aparecen fisuras debido a la corrosión.

[0038] Los aceros de acuerdo con la invención deben poseer propiedades mecánicas habituales para el tipo de uso contemplado: resistencia a la tracción Rm de al menos 850 MPa y A% de al menos del 50 % sobre chapa bruta de laminado en caliente o de laminado en frío y de recocido.

[0039] En lo referente a la capacidad de los aceros para soportar la corrosión bajo tensión, los inventores han aplicado el siguiente criterio, que es personal.

[0040] Se miden las duraciones en días después de las cuales se observa la primera fisura en un lote de cinco cangilones sumergidos en agua del grifo (duración A), y en cinco cangilones sometidos a una prueba de niebla salina en continuo (duración B), así como en una probeta de tracción recortada de una chapa previamente laminada en frío con una reducción del 50 % y se somete a una tensión igual al 80 % de la resistencia máxima a la tracción después del 50 % de reducción por laminado en frío (duración C). Se aplica la tensión sobre una probeta sumergida en una solución acuosa del 5 % de NaCl.

[0041] Seguidamente, se calcula una magnitud Σ = A + 3xB + 4xC. Esta traduce la resistencia del acero a la corrosión bajo tensión, ponderando de manera preferente el ensayo de cangilones en niebla salina y el ensayo de tracción de una probeta en agua salada, que representan las condiciones más exigentes que las piezas fabricadas a partir de acero de acuerdo con la invención que son susceptibles encontrarse durante su uso. Los inventores han considerado que se debe alcanzar una magnitud Σ de al menos 170 días para considerar que el acero es satisfactorio, desde el punto de vista de su resistencia a la corrosión bajo tensión.

35 **[0042]** También se considera que es necesario que la duración mínima de resistencia a la corrosión de los cangilones sea de 90 días (pruebas en agua) y de 13 días (pruebas en niebla salina). Para la prueba de corrosión bajo tensión en agua salada, se considera que se debe observar una duración mínima de resistencia a la corrosión de 4.

40 **[0043]** La experiencia muestra que los criterios de tamaño de los granos y de los precipitados no tiene más que una influencia relativamente mínima sobre la resistencia a la corrosión bajo tensión de los aceros de acuerdo con la invención, cuya composición es la característica principal. El tamaño de los precipitados no tiene efecto sobre la corrosión bajo tensión, sino solamente sobre la fisuración diferida. La presencia de granos grandes podría probablemente ser beneficiosa en términos de la corrosión bajo tensión, pero impedirá obtener las propiedades 45 mecánicas deseadas.

[0044] En cuanto al procedimiento de fabricación de los aceros de la invención que permite impartirles las propiedades mecánicas deseadas, puede ser fundamentalmente idéntico al que se practica habitualmente sobre los aceros Fe-Mn conocidos.

[0045] El procedimiento descrito en WO-A-2005/019483, donde se aplica a aceros de composición lo suficientemente comparable con los de la invención, resulta muy adecuado. Este consiste en elaborar y colar en forma de un plancha un semiproducto de un acero que tiene la composición prescrita, luego llevarla a una temperatura de 1100-1300 °C, para realizar sobre el semiproducto así calentado una deformación en caliente por laminado, con una temperatura final de 890 °C o más, para realizar un enfriamiento rápido del semiproducto laminado por pulverización de agua o cualquier otro procedimiento que permita obtener una velocidad de enfriamiento mínima de al menos 40 °C/s, observando un retraso entre el final del laminado y el comienzo del enfriamiento tal que el punto definido por dicho retraso y dicha temperatura de final de laminado se encuentra situado dentro de un área definida por el diagrama ABCD'E'F'A, y preferentemente ABCDEFA, tal como se muestra 60 en la figura 1. Durante el retraso, el metal sufre un enfriamiento natural al aire libre.

[0046] La función de la observación de este retraso es asegurar la obtención de una recristalización de la austenita de al menos el 75 % del producto (si se sitúa en el área ABCD'E'F'A), o del 100 % del producto (si se sitúa en el área ABCDEFA). Esta es la condición que obtiene una estructura del producto final que garantiza las 65 propiedades mecánicas deseadas, principalmente una gran capacidad a la deformación.

[0047] Después del enfriamiento, se bobina la chapa en caliente obtenida a 580 °C o a una temperatura más baja para evitar la precipitación de carburos de hierro.

- 5 [0048] Típicamente, la chapa laminada en caliente así obtenida tiene un grosor comprendido entre 0,5 y 5 mm, dependiendo principalmente del procedimiento de colada empleado. Los grosores más bajos corresponden en general al caso en el que el semiproducto ha sido colado por un procedimiento de colada continua de planchas delgadas o de bandas delgadas directamente a partir del metal líquido.
- 10 [0049] Opcionalmente, si se desea obtener una chapa laminada en frío, se aplica a la chapa laminada en caliente después del desbobinado un laminado en frío seguido de un recocido base o de un recocido en continuo. Las condiciones de recocido y de enfriamiento que siguen deben, no obstante, evitar el crecimiento de los granos y la precipitación de carburos de hierro en proporciones que pudieran comprometer la obtención de las propiedades mecánicas esperadas. Por ejemplo, un recocido continuo efectuado a 600-900 °C durante entre 10 y 500 segundos seguido de un enfriamiento a 0,5 °C/s o más resulta muy adecuado para este propósito. También se pueden efectuar varios ciclos de laminado en frío/recocido, en particular cuando se desea obtener grosores finales bajos para las chapas laminadas en frío.
- [0050] Después de esto, se puede proceder a una nueva deformación en frío, a un índice de reducción que 20 no exceda del 30 %, por ejemplo un laminado de endurecimiento (skin-pass), un aplanado bajo tracción en flexión alternada, un estiramiento simple. Esta última conformación, además de poder mejorar la planicidad de la banda, permite aumentar su resistencia, a costa de una disminución de su ductilidad. Esta disminución de la ductilidad se vuelve excesiva si el índice de reducción excede del 30 %.
- 25 **[0051]** La chapa laminada en frío obtenida tiene típicamente un grosor del orden de entre 0,2 mm y unos cuantos mm'.
- [0052] Preferentemente, el procedimiento de fabricación debe tener como objetivo minimizar la cantidad de hidrógeno presente al final del tratamiento, con el fin de disminuir el riesgo de fisuración diferida, en particular 30 cuando se practica una microaleación por adición de V, Ti, Nb, Mo, W o Cr dentro de los límites prescritos para formar carburos, nitruros y/o carbonitruros adecuados. Como se conoce a partir del documento WO-A-2008/007192, para este propósito se puede concluir el tratamiento con un recocido realizado sobre la banda que tiene su grosor definitivo, o sobre el producto formado entre 250 y 900 °C durante al menos 15 s. Para este propósito, resulta particularmente adecuado un recocido base efectuado sobre la banda bobinada.
 - **[0053]** La chapa también puede sufrir una operación de revestimiento por Zn o una aleación de Zn, por galvanización o electrodeposición, en un momento de la elaboración conforme a la práctica habitual, por ejemplo, antes del recocido final con el objetivo de eliminar el hidrógeno.
- 40 [0054] A continuación se presentarán los contenidos de los diferentes elementos requeridos por la invención.
- [0055] El contenido de C está comprendido entre el 0,6 y el 0,9 % y el contenido de Mn entre el 17 y el 22 %. Este par de contenidos permite obtener las microestructuras austeníticas estables buscadas, que determinan las propiedades mecánicas de la chapa. En particular, se evita una formación excesiva de carburos de hierro si C no excede del 0,9 %, y la formación de fases martensíticas las cuales degradan la capacidad de la chapa a la deformación se evita o limita en gran medida si Mn superar el 17 %. El límite superior del 22 % para Mn se explica por las razones relacionadas con la ductilidad de la chapa a temperatura ambiente y de los costes del material.
- [0056] El contenido de Al se encuentra comprendido entre el 0,2 y el 0,9 %, preferentemente entre el 0,4 y el 50 0,8 %. El Al es un elemento desoxidante cuya adición a los aceros Fe-C-Mn es común en proporciones altamente variables que pueden llegar hasta diversos %, si bien esta puede estar limitada a algunas decenas de milésimas de % o menos, como se observa en los documentos de la técnica anterior citados en la introducción.
- [0057] Con frecuencia, se prevé limitar su contenido al 0,050 % con el fin de evitar la formación excesiva de 55 nitruros, cuyo riesgo es elevado debido a que el Mn incrementa la solubilidad del nitrógeno en el Fe. Pero los inventores han encontrado que este problema podría ser ampliamente compensado por la ventaja obtenida, en combinación con los contenidos de Cu y Si también previstos, en términos de mejora de la resistencia de la chapa a la corrosión bajo tensión.
- 60 **[0058]** Con el fin de que no se formen nitruros en exceso, y también evitar la formación de porosidades (burbujas) por gasificación durante la solidificación del metal, el contenido de nitrógeno debe, simultáneamente, estar limitado al 0.1 %.
- [0059] Además, el Al es favorable para incrementar la energía de falla de apilamiento, lo cual reduce el riesgo de formación de la martensita de deformación.

[0060] Más allá del 0,9 % y teniendo en cuenta los contenidos de los demás elementos, el Al tiene una influencia negativa sobre la corrosión bajo tensión en agua salada. Para la corrosión en agua pura, el Al óptimo es de aproximadamente el 0,4 %.

5 [0061] El contenido de Si se encuentra comprendido entre el 0,2 y el 1,1 %, preferentemente entre el 0,20 y el 0,6 %. El Si también se usa para la desoxidación del acero (aunque en este caso los contenidos de Mn y Al son todavía altos, su papel es menor desde este punto de vista), y también para endurecer el metal. El nivel mínimo del 0,2 % es, por una parte, aquel necesario para que el Si comience a mostrar sus efectos sobre las propiedades mecánicas y, por otra parte, es del orden de aquel que inevitablemente se encontrará en el metal debido a la adición de Mn, cuando esta se efectúa en forma de silicio-manganeso, como es convencional (este material es más barato y más disponible que el ferro-manganeso, el cual también se podría usar para este propósito). Un contenido de aproximadamente el 1 % conduce a una resistencia óptima a la corrosión bajo tensión en agua, pero es poco eficaz en medio salino. Un contenido comprendido entre el 0,2 y el 0,6 % constituye el mejor compromiso entre los diferentes requerimientos que tienen que satisfacer los productos durante su uso, particularmente en el campo del automóvil. Más allá del 1,1 %, se puede formar martensita que sería perjudicial para las propiedades mecánicas buscadas.

[0062] Sin embargo, la experiencia muestra que la suma Al + Si debe estar comprendida entre el 0,85 y el 1,9 %, preferentemente entre el 1,1 y el 1,6 %, pero se obtienen los efectos buscados sobre la corrosión bajo 20 tensión. La explicación de esta condición aún no se ha descubierto.

[0063] El contenido de Cu está comprendido entre el 1,2 y el 1,9 %. Habitualmente se pueden agregar contenidos que van hasta varios % para obtener un endurecimiento por precipitación, pero con el riesgo de favorecer la aparición de defectos de superficie sobre los productos laminados en caliente. Se demuestra que un contenido de entre el 1,2 y el 1,9 %, combinado con contenidos de Al y Si por encima de los cuales se ha demostrado (especialmente para Si) que proporcionan un efecto sinérgico con el Cu para reducir la corrosión bajo tensión de aceros Fe-C-Mn considerados, constituye el intervalo óptimo para resolver los problemas técnicos mencionados antes.

- 30 **[0064]** La presencia de Cu también permite conservar un límite elástico suficientemente bajo como para proporcionar un acero con una relación Re/Rm baja, lo que es signo de una mayor capacidad para mantener una deformación, sin recuperación elástica. En este documento, no se busca el efecto de endurecimiento por precipitación proporcionado habitualmente por los contenidos muy elevados de Cu.
- 35 **[0065]** En cuanto a los demás elementos que deben o pueden estar presentes en el acero, los requerimientos son comparables con los requerimientos habituales para esta clase de acero.
 - **[0066]** El contenido de S está limitado al 0,030 % como máximo para evitar el debilitamiento de los granos y, de este modo, el deterioro de la ductilidad.
 - [0067] El contenido de P está limitado al 0,080 % por la misma razón.

40

- [0068] El contenido de N es menor que o igual al 0,1 %. La formación importante e incontrolada de nitruros es, en efecto, perjudicial en términos de las propiedades mecánicas buscadas.
- [0069] A título de elementos opcionales, el acero también puede contener los elementos siguientes.
- [0070] Puede contener Cr, cuyo contenido está limitado al 2 % como máximo, preferentemente al 1 % como máximo. Este elemento puede incrementar la resistencia a la corrosión en medio acuoso, pero también tiende a 50 reducir la energía de falla de apilamiento y, en consecuencia, la estabilidad austenítica bajo deformación, y así la capacidad de deformación del acero.
- [0071] Puede contener Ni, cuyo contenido está limitado al 2 % como máximo. También incrementa la resistencia a la corrosión en medio acuoso. Contribuye asimismo a obtener un alargamiento de rotura importante e incrementa la tenacidad. Sin embargo, la adición resulta innecesariamente costosa más allá del 2 %.
- **[0072]** Puede contener Ti, cuyo contenido está limitado al 0,5 % como máximo. Este elemento tiene un efecto de endurecimiento como consecuencia de la precipitación de carbonitruros que atrapan nitrógeno, pero en cantidades excesivas estos carbonitruros reducirán la tenacidad, algo que no es deseable. Preferentemente, el Ti 60 está presente en un contenido de entre el 0,04 y el 0,5 %.
 - [0073] Se puede agregar V, hasta el 0,5 %, y preferentemente entre el 0,05 % y el 0,5 % por las mismas razones que el Ti.
- 65 **[0074]** Se puede agregar Nb, hasta el 0,25%, y preferentemente entre el 0,07 % y el 0,25% por las mismas razones que el Ti.

[0075] De manera general, la presencia de cantidades excesivas de elementos que forman los nitruros (Ti, V, Nb) conducirá a la formación de nitruros gruesos los cuales no pueden servir como trampas de hidrógeno eficaces, algo que reducirá también el interés de tales adiciones.

5

15

[0076] Se puede agregar B, hasta el 0,010 % y preferentemente entre el 0,0005 y el 0,010 %. Este elemento se segrega en las juntas de los grano e incrementa su cohesión. De una manera sorprendente, los inventores han constatado que una adición de B en este intervalo conducirá a una disminución de aproximadamente 2,5 MPa por ppm del límite de elasticidad y de la resistencia. Sin ser el deseo quedar limitado a una teoría, se cree que esto conduce a una disminución de las tensiones residuales después de la formación por estampado, y a un mejor contenido de la corrosión bajo tensión de las piezas así conformadas.

[0077] Los demás elementos presentes son el hierro y las impurezas que resultan de la elaboración, a sus contenidos habituales para este tipo de acero.

[0078] Se realizaron ensayos de tensión y corrosión bajo tensión sobre cangilones de diversas composiciones, de acuerdo o no con la invención, según se describe en la tabla 1. Los cangilones con un factor β de 1,67, se elaboraron por el procedimiento descrito anteriormente, a partir de chapas laminadas en frío y recocidas sometidas a tratamiento de acuerdo con aquellas descritas anteriormente y un grosor comprendido entre 1,2 y 1,5 mm. Las probetas de deformación plástica destinadas a determinar la resistencia a la corrosión bajo tracción en agua salina se tomaron de las chapas de acero laminadas en frío no recocidas. Los cuerpos de estas probetas tienen una anchura de 4 mm y una longitud útil de 40 mm. Los resultados de los ensayos mecánicos y de corrosión están resumidos en la tabla 2.

Tabla 1: Composiciones de las muestras probadas

| (%) S | 0,0005 | 9000,0 | 0,012 | 0,01 | 0,015 | 0,013 | 0,01 | 0,0005 | 0,01 | 0,011 | 0,01 | 0,012 | 0,012 | 0,015 | 0,01 | 0,01 | 0,011 | 0,013 |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P (%) | 0,03 | 0,03 | 0,033 | 0,034 | 0,03 | 0,031 | 0,025 | 0,024 | 0,026 | 0,035 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,029 | 0,03 | 0,03 | 0,029 | 0,029 |
| B (ppm) | 10 | - | - | 10 | - | | 10 | 20 | - | | - | 20 | | 10 | 10 | - | - | 20 |
| (%) iN | 0,07 | 0,18 | 0,005 | 0,008 | 0,005 | 0,01 | 0,005 | 0,003 | 0,005 | 0,01 | 0,008 | 0,005 | 0,008 | 0,01 | 0,005 | 0,005 | 900'0 | 0,01 |
| (%) qN | 0,002 | 0,003 | <0,001 | 0,001 | <0,001 | <0,001 | 0,001 | 0,003 | 0,001 | <0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,25 | 0,002 | 0,001 |
| (%) ^ | 0,2 | 6,0 | 0,001 | <0,001 | 0,29 | <0,001 | 0,001 | 90'0 | <0,001 | 0,29 | 0,001 | 0,28 | <0,001 | <0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,18 |
| Cn (%) | 0 | 0 | 9,0 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 0 | 1,7 | 0 | 1,2 | 1,7 | 1,2 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 |
| AI+Si (%) | 0,2 | 9,0 | 6,0 | 6,0 | 0,5 | 2,0 | 2,0 | 1,6 | 1,1 | 2 | 1,1 | 1,3 | 0,85 | 1,6 | 1,1 | 1,1 | 0,85 | 1,6 |
| (%) IY | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,5 | 0 | 1,4 | 0 | 1,5 | 6,0 | 8,0 | 0,25 | 0,5 | 6,0 | 6,0 | 0,25 | 0,5 |
| Si (%) | 0,2 | 0,5 | 0,2 | 0,2 | 0,5 | 0,2 | 2,0 | 0,2 | 1,1 | 0,5 | 0,2 | 0,5 | 9,0 | 1,1 | 0,2 | 0,2 | 9'0 | 1,1 |
| Mn (%) | 22 | 17 | 18 | 18 | 17 | 18 | 18 | 18 | 18 | 17 | 18 | 17 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| C (%) | 9'0 | 6'0 | 9'0 | 9'0 | 6'0 | 99'0 | 9,0 | 95'0 | 9'0 | 8'0 | 0,65 | 6'0 | 9'0 | 9'0 | 99'0 | 0,65 | 9'0 | 9'0 |
| Muestra | 1 (ref.) | 2 (ref.) | 3 (ref.) | 4 (ref.) | 5 (ref.) | 6 (ref.) | 7 (ref.) | 8 (ref.) | 9 (ref.) | 10 (ref.) | 11 (inv.) | 12 (inv.) | 13 (inv.) | 14 (inv.) | 15 (inv.) | 16 (inv.) | 17 (inv.) | 18 (inv.) |

Tabla 2: Resultados de pruebas de corrosión y pruebas mecánicas

| Muestra | A Corrosión del | B Corrosión del | C Corrosión de | Re | Rm | A% | Σ = A + |
|-----------|------------------|-----------------|-----------------|-------|-------|------|---------|
| | cangilón en agua | cangilón en | la probeta bajo | (MPa) | (MPa) | | 3B + 4C |
| | de grifo (días) | niebla salina | tracción en | | | | |
| | | (días) | agua salada | | | | |
| 1 (ref.) | 6 | 2 | 1,5 | 570 | 1150 | > 50 | 18 |
| 2 (ref.) | 16 | 3 | 1,7 | 695 | 1306 | 38 | 32 |
| 3 (ref.) | 14 | 12 | 5,5 | 518 | 1089 | 60 | 72 |
| 4 (ref.) | 35 | 14 | 5,4 | 500 | 1045 | 62 | 98,6 |
| 5 (ref.) | 52 | 13 | 7,1 | 672 | 1257 | 50 | 119,4 |
| 6 (ref.) | 58 | 13 | 6,8 | 474 | 989 | 69 | 124,2 |
| 7 (ref.) | 73 | 13 | 8 | 478 | 1056 | 74 | 144,12 |
| 8 (ref.) | 100 | 14 | 2,8 | 514 | 969 | 59 | 153,2 |
| 9 (ref.) | 73 | 16 | 10,6 | 495 | 1042 | 67 | 163,4 |
| 10 (ref.) | 103 | 17 | 3,9 | 712 | 1154 | 54 | 169,6 |
| 11 (inv.) | 105 | 13 | 6,8 | 478 | 949 | 67 | 171,2 |
| 12 (inv.) | 109 | 16 | 4,5 | 678 | 1133 | 58 | 175 |
| 13 (inv.) | 94 | 20 | 6,8 | 488 | 1013 | 60 | 181,2 |
| 14 (inv.) | 163 | 20 | 4,6 | 508 | 986 | 59 | 241,4 |
| 15 (inv.) | 133 | 35 | 11,1 | 476 | 913 | 64 | 282,4 |
| 16 (inv.) | 227 | 13 | 4,6 | 532 | 942 | 59 | 284,4 |
| 17 (inv.) | 150 | 36 | 8,5 | 477 | 971 | 63 | 292 |
| 18 (inv.) | 294 | 20 | 6,2 | 584 | 1028 | 57 | 378,8 |

[0079] Los análisis de estos resultados muestran que solamente respetando todas las condiciones impuestas 5 en los contenidos de Si, Al y Cu se obtienen al mismo tiempo los buenos resultados buscados en términos de corrosión bajo tensión, particularmente en las condiciones más exigentes tales como la neblina salina y el agua salada, como las propiedades mecánicas que hacen a los aceros de la invención adecuados para su uso especialmente en la industria del automóvil.

10 **[0080]** Entre las muestras de referencia, la muestra 10 tiene un valor de la corrosión en agua salada inferior al valor mínimo requerido de 4 días. Sin embargo, su valor de criterio Σ = A + + 3xB 4xC, que caracteriza la resistencia total a la corrosión bajo tensión, es inferior de 170 días.

[0081] De manera general, estas pruebas muestran bien que el cumplimiento simultáneo de las cuatro 15 condiciones:

- $-0.2 \% \le AI \le 0.9 \%$;
- $-0.2 \% \le Si \le 1.1 \%;$
- 0,85 % \leq Al + Si \leq 1,9 %, preferentemente 1,1 % \leq Al + Si \leq 1,6 %;
- 20 1,2 % \leq Cu \leq 1,9 %;

es necesario para que se logren todos los objetivos de la invención, debido al beneficio de un efecto sinérgico entre Al y Si por una parte y entre Al y Cu por otra parte, sobre la resistencia a la corrosión bajo tensión.

REIVINDICACIONES

1. Chapa de acero laminada en caliente o en frío, **caracterizada porque** su composición es, en porcentajes ponderados:

5

- $-0.6\% \le C \le 0.9\%$;
- 17 % \leq Mn \leq 22 %;
- $-0.2 \% \le AI \le 0.9 \%$;
- $-0.2 \% \le Si \le 1.1 \%$;
- 10 con 0,85 % \leq AI + Si \leq 1,9 %;
 - 1,2 % ≤ Cu ≤1,9 %;
 - $-S \le 0.030 \%$:
 - $-P \le 0.080 \%$;
 - $N \le 0.1 \%$;

15

opcionalmente

- Nb ≤ 0,25 % y, preferentemente, comprendido entre el 0,070 y el 0,25 %;
- $V \le 0.5 \%$ y, preferentemente, comprendido entre el 0,050 y el 0,5 %;
- 20 Ti ≤ 0.5 % y, preferentemente, comprendido entre el 0.040 y el 0.5 %;
 - Ni ≤ 2 %:
 - trazas ≤ Cr ≤ 2 %, preferentemente ≤ 1%;
 - B ≤ 0,010 % y, preferentemente, comprendido entre el 0,0005 % y el 0,010 %;
- 25 siendo el resto hierro e impurezas resultantes de la elaboración.
 - 2. Chapa, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque 0,4 % ≤ Al ≤ 0,8 %.
 - 3. Chapa, de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque $0.2 \% \le Si \le 0.6 \%$.

30

- Chapa, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque 17 % ≤ Mn ≤ 18 %.
- 5. Chapa, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el tamaño promedio de sus granos es menor que o igual a 5 μm.

Chapa, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la fracción de superficie de sus carburos precipitados es menor que o igual al 1,5 %.

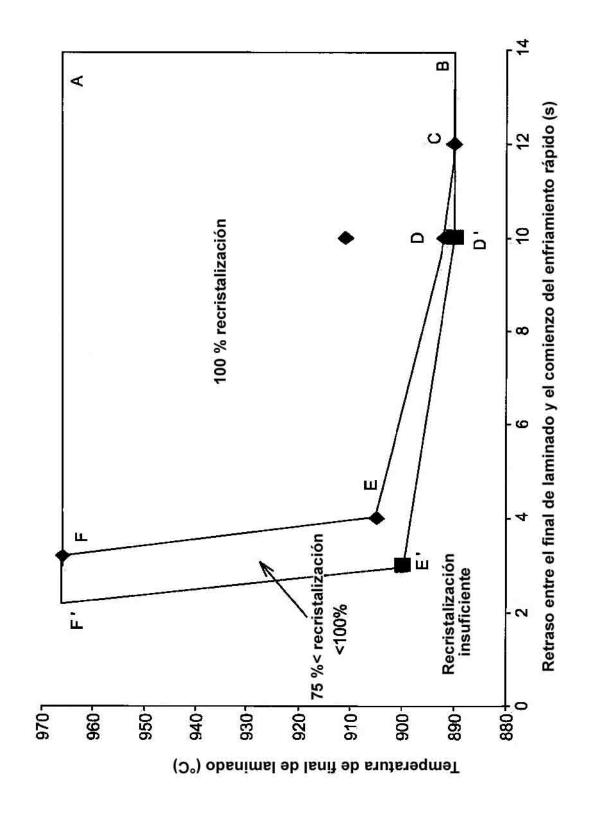
- 7. Chapa, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** comprende un 40 revestimiento de Zn o de aleación de Zn obtenido por electrocincado.
 - Procedimiento de fabricación de una chapa de acero, caracterizado porque:
- se elabora y cuela forma de una plancha un semiproducto de un acero que tiene la composición de acuerdo con 45 una de las reivindicaciones 1 a 4;
 - luego se lleva el semiproducto a una temperatura comprendida entre 1100 y 1300 °C;
 - después se realiza un laminado en caliente de dicho semiproducto para obtener una chapa laminada en caliente, siendo la temperatura de dicho semiproducto al final del laminado de al menos 890 °C;
- después se realiza un enfriamiento rápido de dicho semiproducto laminado en caliente, a una velocidad de al 50 menos 40 °C/s, observando un retraso entre el final del laminado y el comienzo del enfriamiento tal que el punto definido por dicho retraso y dicha temperatura de final de laminado se encuentra situado dentro de un área definida por el diagrama ABCD'E'F'A, y preferentemente ABCDEFA, tal como se muestra en la figura 1, sufriendo el metal un enfriamiento natural en el área libre durante dicho retraso;
 - seguidamente, se bobina dicha chapa laminada en caliente a una temperatura menor que o igual a 580 °C.

- 9. Procedimiento de fabricación de una chapa de acero de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** se desbobina dicha chapa laminada en caliente bobinada, y se le aplica al menos un ciclo de laminado en frío/recocido para obtener una chapa laminada en frío.
- 60 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque después de dicho o de

ES 2 544 607 T3

dichos ciclos de laminado en frío/recocido, se le aplica a dicha chapa laminada en frío una deformación en frío a un índice de reducción menor que o igual al 30 %.

- 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** dicha deformación en frío se realiza por un procedimiento elegido entre un laminado de endurecimiento, un aplanado bajo tracción en flexión alternada y un estiramiento simple.
 - 12. Uso en la industria del automóvil de una chapa laminada en caliente o en frío de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** la chapa se utiliza en condiciones susceptibles de provocar una corrosión bajo tensión.



13