

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 806**

51 Int. Cl.:

<b>C22C 38/40</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/28</b>	(2006.01)
<b>C21D 9/46</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/32</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/34</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)	<b>C21D 8/02</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/00</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/08</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/12</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/14</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/16</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/26</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2013 PCT/US2013/074399**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15088514**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2013 E 13899075 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3080322**

54 Título: **Acero martensítico con resistencia a la fractura retardada y procedimiento de fabricación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.03.2020**

73 Titular/es:  
**ARCELORMITTAL (100.0%)  
24-26 Boulevard d'Avranches  
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:  
**SONG, RONGJIE;  
POTTORE, NARAYAN y  
FONSTEIN, NINA**

74 Agente/Representante:  
**SALVÀ FERRER, Joan**

**ES 2 748 806 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 martensítico con resistencia a la fractura retardada y procedimiento de fabricación

5 **[0001]** La presente invención se refiere a aceros martensíticos, para vehículos, que muestran excelente resistencia a la resistencia a la fractura retardada. Dicho acero está destinado a ser utilizado como elementos estructurales y materiales de refuerzo principalmente para automóviles. También trata el procedimiento para producir la excelente resistencia a la fractura retardada del acero de grado completamente martensítico.

### 10 ANTECEDENTES

**[0002]** Las piezas de acero de los automóviles a menudo están expuestas a entornos donde se puede formar y absorber hidrógeno atómico. El hidrógeno absorbido puede ser adicional a lo que ya ha sido absorbido durante la fabricación del componente. Los efectos perjudiciales que el hidrógeno puede causar en el acero son: reducir la tensión de falla del acero, limitar la ductilidad y tenacidad, o incluso acelerar el crecimiento de grietas dentro del acero. La falla del acero debido al ataque de hidrógeno puede producirse instantáneamente al cargar o después de un período de tiempo retardado. Este comportamiento hace que sea extremadamente difícil predecir fallas debido a la fragilidad de hidrógeno y puede ser costoso desde el punto de vista de la responsabilidad y las reparaciones. En general, la susceptibilidad a la degradación del hidrógeno aumenta al aumentar la resistencia del acero, y es más pronunciada cuando la resistencia del acero es superior a 1000 MPa.

**[0003]** Por tanto, se han propuesto varias familias de aceros como los mencionados a continuación que ofrecen diversos niveles de resistencia.

25 **[0004]** Entre esos conceptos, se han desarrollado aceros con elementos de microaleación cuyo endurecimiento se obtiene simultáneamente por precipitación y por refinamiento del tamaño de grano ferrítico. El desarrollo de dichos aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA por sus siglas en inglés) ha sido seguido por los de mayor resistencia llamados aceros avanzados de alta resistencia que mantienen buenos niveles de resistencia junto con una buena conformabilidad en frío, tal como aceros de doble fase, aceros bainíticos, aceros TRIP pero los niveles de resistencia a la tracción que pueden alcanzar dichos conceptos generalmente son inferiores a 1300 MPa.

**[0005]** Para responder a la demanda de aceros con una resistencia aún mayor y, al mismo tiempo, una buena conformabilidad, tuvieron lugar muchos desarrollos, como desafío, obteniéndose un grado de acero que puede resistir la fragilidad del hidrógeno. Esto conduce a aceros martensíticos con más de 1500 MPa de resistencia, pero se produjeron problemas de fractura retardada debido a la presencia de hidrógeno en el acero. Además, los aceros martensíticos presentan bajos niveles de conformabilidad.

40 **[0006]** El desarrollo de aceros martensíticos se ilustra, por ejemplo, en la solicitud internacional WO2013082188, dicha aplicación trata las composiciones de acero martensítico y procedimientos de producción de las mismas. Más específicamente, los aceros martensíticos descritos en esta solicitud tienen resistencias a la tracción que varían de 1700 y 2200 MPa. Más específicamente, la invención se refiere a un calibre delgado (espesor de 1 mm) y procedimientos de producción del mismo. Sin embargo, dicha aplicación es silenciosa cuando se trata de resistencia a la fractura retardada, no enseña cómo obtener aceros resistentes a la fractura retardada.

45 **[0007]** También se conoce el siguiente artículo "ISIJ 1994 (vol. 7): Efecto del Ni, Cu y Si sobre las propiedades de fractura retardada de los aceros de alta resistencia con resistencia a la tracción de 1450 por Shiraga", que enseña el efecto positivo del contenido de Ni sobre la resistencia a la fractura retardada debido al hidrógeno. Sin embargo, dicho documento no daría lugar a una resistencia a la fractura retardada suficiente.

50 **[0008]** El documento JP2012180594 describe una lámina de acero para un elemento de lámina de acero prensado en caliente, un elemento de lámina de acero moldeado por prensado en caliente y un procedimiento para producir dicha lámina y elemento.

### RESUMEN DE LA INVENCIÓN

55 **[0009]** Un objeto de la presente invención es proporcionar un acero laminado en frío y recocido con resistencia mejorada, conformabilidad y resistencia a la fractura retardada y con una resistencia a la tracción de:

- al menos 1700 MPa, preferentemente al menos 1800 MPa y aún más preferentemente al menos 1900 MPa;
- 60 - un límite elástico de al menos 1300 MPa, preferentemente al menos 1500 MPa y aún más preferentemente al menos 1600 MPa;
- un alargamiento total de al menos 3 %, preferentemente al menos 5 % y aún más preferentemente al menos 6 %; y

una resistencia a la fractura retardada de al menos 24 horas durante la prueba de torsión en U de inmersión en ácido.

65

**[0010]** La presente invención proporciona una lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la reivindicación 1.

5 **[0011]** Preferentemente, la lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida es tal que  $0,01 \leq Nb \leq 0,05$  %.

**[0012]** Preferentemente, la lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida es tal que  $0,2 \leq Cr \leq 1,0$  %.

10 **[0013]** Preferentemente, la lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida es tal que  $Ni \leq 0,2$  %, aún más preferentemente  $Ni \leq 0,05$  %, e idealmente  $Ni \leq 0,03$  %.

**[0014]** Preferentemente, la lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida es tal que  $1 \leq Si \leq 2$  %.

15 **[0015]** En una realización preferida, la lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida es tal que la resistencia a la fractura retardada es de al menos 48 horas durante la prueba de torsión en U de inmersión en ácido, más preferentemente la resistencia a la fractura retardada es de al menos 100 horas durante la prueba de torsión en U de inmersión en ácido, y en otra realización preferida, la resistencia a la fractura retardada es de al menos 300 horas durante la prueba de torsión en U de inmersión en ácido. Idealmente, la resistencia a la fractura retardada es de al menos 600 horas durante la prueba de torsión en U de inmersión en ácido.

20 **[0016]** La invención también proporciona un procedimiento para producir una lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la reivindicación 8, cuyas etapas pueden realizarse sucesivamente.

25 **[0017]** Opcionalmente, el procedimiento comprende aplicar una etapa de enfriamiento al acero laminado en frío desde la temperatura de recocido hasta una temperatura T1 de al menos Ac3 °C a una velocidad de enfriamiento de al menos 1 °C/s.

30 **[0018]** Preferentemente, en el procedimiento para producir una lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la invención, la velocidad de enfriamiento CR<sub>enfriamiento</sub> es de al menos 200 °C/s.

**[0019]** En una realización preferida, en el procedimiento para producir una lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la invención, la velocidad de enfriamiento CR<sub>enfriamiento</sub> es de al menos 500 °C/s.

35 **[0020]** Preferentemente, en el procedimiento para producir una lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la invención, el tamaño de grano austenítico formado durante el recocido a T<sub>recocido</sub> durante un tiempo entre 40 segundos y 600 segundos es inferior a 15 µm.

40 **[0021]** El acero laminado en frío y recocido según la invención puede usarse para producir una pieza para un vehículo.

**[0022]** El acero laminado en frío y recocido según la invención puede usarse para producir elementos estructurales para un vehículo.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

45 **[0023]** Ahora se describirá una realización preferida y los aspectos principales de la presente invención con referencia a los dibujos en los que:

la figura 1 ilustra las microestructuras de los aceros laminados en caliente de aceros; y  
50 la figura 2 ilustra la microestructura de aceros martensíticos recocidos laminados en frío

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

55 **[0024]** Para obtener la lámina de acero martensítico según la invención, la composición química es muy importante, así como los parámetros de producción para alcanzar todos los objetivos y obtener una excelente resistencia a la fractura retardada. Se necesita un contenido de níquel inferior al 0,5 % para reducir la fragilidad de H, un contenido de carbono de entre 0,3 y 0,5 % para las propiedades de tracción y un contenido de Si superior al 0,5 % también para mejorar la resistencia a la fragilidad de H.

60 **[0025]** Los siguientes elementos de composición química se dan en porcentaje en peso.

**[0026]** En cuanto al carbono: el aumento en el contenido por encima del 0,5 % en peso aumentaría el número de carburos límite de grano, que son una de las principales causas del deterioro de la resistencia a la fractura retardada del acero. Sin embargo, se requiere un contenido de carbono de al menos 0,30 % en peso para obtener la resistencia del acero diana, es decir, 1700 MPa de resistencia a la tracción y 1300 MPa de límite elástico. Por lo tanto, el contenido

de carbono debe limitarse dentro de un intervalo de 0,30 a 0,5 % en peso. Preferentemente, el carbono está limitado dentro de un intervalo de entre 0,30 y 0,40 %.

5 **[0027]** El manganeso aumenta la sensibilidad a la fractura retardada del acero de alta resistencia. La formación de la inclusión de MnS tiende a ser un punto de partida del inicio de la grieta inducida por el hidrógeno, por esta razón el contenido de manganeso está limitado a una cantidad máxima de 1,5 % en peso. Reducir el contenido de Mn por debajo del 0,2 % en peso sería perjudicial para el costo y la productividad ya que el contenido residual habitual está por encima de ese nivel. Por lo tanto, el contenido de manganeso debe limitarse a  $0,2 \leq \text{Mn} \leq 1,5$  % en peso. Según la invención,  $0,2 \leq \text{Mn} \leq 1,0$  % en peso. Más preferentemente,  $0,2 \leq \text{Mn} \leq 0,8$  % en peso.

10 **[0028]** Silicio: se necesita una cantidad mínima de 0,5 % en peso para alcanzar las propiedades diana de la invención porque el Si mejora la resistencia a la fractura retardada del acero debido a:

- Reducción de la cinética de difusión de hidrógeno y prevención de la formación de  $\text{H}_2$ , e
- 15 - Inhibición de la formación de carburo durante el procedimiento de revenido opcional.

**[0029]** Por encima del 3,0 % en peso de contenido de silicio, la capacidad de recubrimiento del acero se deteriora. Por lo tanto, la cantidad añadida de Si está limitada a un intervalo de 0,5 % en peso a 3,0 % en peso. preferentemente,  $1,2 \% \leq \text{Si} \leq 1,8 \%$ .

20 **[0030]** Con respecto al titanio, la adición de menos del 0,02 % en peso de titanio daría como resultado una baja resistencia a la fractura retardada del acero de la invención que se rompería en menos de 50 horas durante la prueba de torsión en U de inmersión en ácido. De hecho, se necesita Ti para el efecto de captura de hidrógeno por los precipitados de Ti (C, N). También se necesita Ti para actuar como un formador de nitruro fuerte (TiN), Ti protege al boro de la reacción con nitrógeno; como consecuencia, el boro estará en una solución sólida en el acero. Además, los precipitados de titanio fijan el límite anterior del grano de austenita, lo que permite tener una estructura martensítica final fina ya que el tamaño del grano de austenita anterior será inferior a 20  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, un contenido de Ti superior al 0,05 % en peso conduciría a precipitados gruesos que contienen Ti y esos precipitados gruesos perderán su efecto de fijación del límite de grano. El contenido de titanio deseado está, por lo tanto, entre 0,02 y 0,05 % en peso. 25 Preferentemente, el contenido de Ti está entre 0,02 y 0,03 % en peso.

**[0031]** Los contenidos de nitrógeno por debajo del 0,001 % en peso disminuyen los precipitados de nitruros en el acero, lo que conduce a una estructura más gruesa del acero debido a un menor efecto de fijación por parte de los precipitados. Además, las microestructuras gruesas presentan menos volumen de límites de grano, lo que aumenta la cinética de propagación de grietas. Los resultados serán el deterioro de la resistencia a la fractura retardada del acero. Sin embargo, con un contenido de nitrógeno superior al 0,008 % en peso, los nitruros en el acero se vuelven más gruesos, reduciendo así el efecto de fijación del tamaño de grano que conduce a un deterioro de la resistencia a la fractura retardada del acero. Por lo tanto, el contenido de nitrógeno debe limitarse dentro de un intervalo de 0,001 a 0,008 % en peso.

40 **[0032]** El boro debe permanecer en una solución sólida para mejorar la templabilidad del acero. Por debajo del 0,0010 % en peso, el boro no contribuye lo suficiente al refuerzo del límite de grano que se necesita para alcanzar la excelente fractura retardada del acero de la presente invención. Además, debido a la difusión significativamente más rápida a los límites de grano que el fósforo, el boro evita el efecto adverso de las segregaciones de fósforo en dichos límites de grano que deteriorarían la resistencia a la fractura retardada. Sin embargo, por encima del 0,0030 % en peso, se pueden formar carboboruros. Por lo tanto, se añade boro de 10 a 30 ppm.

**[0033]** El contenido de niobio deseado está entre 0,01 y 0,1 % en peso. Un contenido de Nb inferior al 0,01 % en peso no proporciona suficiente efecto previo de refinamiento del grano de austenita. Mientras que con un contenido de Nb de más de 0,1 % en peso, no hay más refinamiento de grano. Preferentemente, el contenido de Nb es tal que  $0,01 \leq \text{Nb} \leq 0,05$  % en peso.

**[0034]** En cuanto al cromo: por encima del 2,0 % en peso, la resistencia a la fractura retardada no mejora y el Cr adicional aumenta el coste de producción. Por debajo del 0,2 % en peso de Cr, la resistencia a la fractura retardada estaría por debajo de las expectativas. El contenido de cromo deseado está entre 0,2-2,0 % en peso. Preferentemente, el contenido de Cr es tal que  $0,2 \leq \text{Cr} \leq 1,0$  % en peso.

60 **[0035]** El aluminio tiene un efecto positivo sobre la resistencia a la fractura retardada. Sin embargo, este elemento es un estabilizador de austenita, aumenta el punto Ac3 para una austenización completa antes de enfriar durante el recocido, ya que se requiere una austenización completa para obtener una microestructura completamente martensítica, el contenido de Al está limitado al 1,0 % en peso para ahorrar energía y evitar altas temperaturas de recocido que conducirían a un engrosamiento previo del grano de austenita.

**[0036]** En cuanto al níquel, los documentos de la técnica anterior tales como "ISIJ 1994 (vol. 7): Efecto del Ni, Cu y Si sobre las propiedades de fractura retardada de los aceros de alta resistencia con resistencia a la tracción de

1450 por Shiraga" enseñan que añadir níquel es beneficioso para la resistencia a la fractura retardada. Contrariamente a las enseñanzas de la técnica anterior, los inventores han descubierto sorprendentemente que el níquel tiene un impacto negativo en la resistencia a la fractura retardada en las aleaciones de la presente invención. Por esta razón, el contenido de níquel está limitado al 0,5 % en peso, preferentemente, el contenido de Ni es inferior al 0,2 % en peso, 5 aún más preferentemente, el contenido de Ni es inferior al 0,05 % en peso e idealmente, el acero contiene Ni a nivel de impurezas, que está por debajo del 0,03 % en peso.

**[0037]** El contenido de molibdeno está limitado al 1 % en peso por cuestiones de coste, además, no se ha identificado ninguna mejora en la resistencia a la fractura retardada mientras se añade Mo. Preferentemente, el 10 contenido de molibdeno está limitado al 0,5 % en peso.

**[0038]** En cuanto al fósforo, con contenidos superiores al 0,02 % en peso, el fósforo se segrega a lo largo de los límites de grano del acero y provoca el deterioro de la resistencia a la fractura retardada de la lámina de acero. Por lo tanto, el contenido de fósforo debe limitarse al 0,02 % en peso. 15

**[0039]** En cuanto al azufre, los contenidos superiores al 0,005 % en peso conducen a una gran cantidad de inclusiones no metálicas (MnS), y esto provoca el deterioro de la resistencia a la fractura retardada de la lámina de acero. En consecuencia, el contenido de azufre debe limitarse al 0,005 % en peso.

20 **[0040]** La degradación del hidrógeno a menudo se observa como fractura intergranular por escisión frágil o separación de la interfaz, dependiendo de la resistencia relativa de los límites del grano. Se cree que la fragilidad intergranular puede ser causada por la combinación de segregación de impurezas (por ejemplo, P, S, Sb y Sn) en los límites de grano durante la austenización, y precipitación de cementita (Fe<sub>3</sub>C) a lo largo de los límites de grano durante el revenido. El alcance de la segregación de impurezas, y por tanto de la fragilidad, se ve mejorada por la presencia 25 de Mn en la aleación. Por lo tanto, en la presente invención, los contenidos de S, Sb, Sn y P están preferentemente limitados lo más bajo posible.

**[0041]** El procedimiento para producir el acero según la invención implica fundir acero con la composición química de la invención. 30

**[0042]** El acero fundido se recalienta por encima de 1150 °C. Cuando la temperatura de recalentamiento de la plancha es inferior a 1150 °C, el acero no será homogéneo y los precipitados no se disolverán por completo.

**[0043]** A continuación, la plancha se lamina en caliente, teniendo lugar la última pasada de laminación en caliente a una temperatura T<sub>ip</sub> de al menos 850 °C. Si T<sub>ip</sub> es inferior a 850 °C, la trabajabilidad en caliente se reduce y aparecerán grietas y las fuerzas de laminación aumentarán. Preferentemente, la T<sub>ip</sub> es de al menos 870 °C. 35

- Enfriar el acero hasta la temperatura de enrollado Tenrollado.

40 - La Tenrollado está entre 500 °C y 660 °C.

- Después de enrollar, el acero laminado en caliente se desescama.

- Laminar en frío del acero con una relación de laminación en frío que dependerá del espesor final diana y es 45 preferentemente de entre 30 y 80 %.

- A continuación se realiza el tratamiento de remojo posterior:

50 - Calentar el acero hasta la temperatura de recocido Trecocido, que debe estar entre Ac<sub>3</sub> y 950 °C.

- Recocer del acero a la temperatura Trecocido entre Ac<sub>3</sub> y 950 °C durante al menos 40 segundos en la región completamente austenítica para formar el 100 % de austenita con un tamaño de grano inferior a 20 μm antes de enfriar. El control de la temperatura de recocido es una característica importante del procedimiento, ya que permite controlar el tamaño de grano de austenita anterior además de la estructura austenítica al 100 % antes del enfriamiento.

55 Por debajo de Ac<sub>3</sub>, la ferrita está presente y su presencia cambiaría la composición química de la austenita y disminuiría la resistencia a la tracción del acero por debajo de los 1700 MPa diana, además, la presencia de ferrita crearía una segunda fase en el acero que sería muy suave en comparación con la martensita dura obtenida después de enfriar. La coexistencia de estas dos fases con una gran diferencia de dureza es perjudicial para las propiedades en uso, como la expansión de orificios o la capacidad de doblado. El recocido a T<sub>recocido</sub> se realiza durante un tiempo 60 de entre 40 segundos y 600 segundos para tener una microestructura austenítica al 100 % con un tamaño de grano inferior a 20 μm. Preferentemente, el recocido se realiza en 40 y 300 segundos y la temperatura está preferentemente entre 850 y 900 °C.

**[0044]** La austenita anterior tiene que ser inferior a 20 μm porque las propiedades mecánicas y la resistencia a la fractura retardada de la presente invención mejoran, cuando el tamaño es menor de 20 μm, preferentemente, es

inferior a 15  $\mu\text{m}$ .

5 - A continuación, el acero laminado en frío se enfría en al menos una etapa. En una realización preferida según la invención, el acero se enfría primero a una velocidad de enfriamiento CR1 superior a 1 °C/s hasta una temperatura superior a 820 °C que todavía está por encima de la temperatura Ac3. siendo Ac3 la temperatura por debajo de la cual puede aparecer ferrita en esta etapa de enfriamiento. Esta primera etapa de enfriamiento es opcional. Tendrá lugar un crecimiento de grano de austenita por debajo de 1 °C/s, lo que conducirá a granos de martensita gruesos perjudiciales para la resistencia a la fractura retardada y las propiedades mecánicas.

10 - A continuación, el acero laminado en frío se enfría más rápidamente a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento CR2 superior a 100 °C/s en una segunda etapa de enfriamiento, preferentemente CR2  $\geq$  200 °C/s y aún más preferentemente CR2  $\geq$  500 °C/s de modo que la microestructura final está hecha de martensita de pequeño tamaño. Por debajo de 100 °C/s, aparecerán granos gruesos de martensita o incluso ferrita y esto sería perjudicial, respectivamente, para la resistencia a la fractura retardada o la resistencia a la tracción.

15 - Después de enfriar a temperatura ambiente o a la temperatura de revenido, el acero se vuelve a calentar y se mantiene a una temperatura de entre 180 °C y 300 °C durante al menos 40 segundos para un tratamiento de revenido beneficioso para la ductilidad del acero. Por debajo de 180 °C, el revenido no tendría efecto sobre la ductilidad y la estructura completamente martensítica tendría un comportamiento quebradizo. Por encima de 300 °C, una mayor  
20 formación de carburos disminuye la resistencia del acero y deteriora la resistencia a la fractura retardada.

[0045] La martensita es la estructura formada después de enfriar la austenita formada durante el recocido. La martensita se reviene aún más durante la etapa del procedimiento posterior al revenido. Uno de los efectos de dicho  
25 revenido es la mejora de la ductilidad y la resistencia a la fractura retardada. El contenido de martensita tiene que ser del 100 %, la estructura diana de la presente invención es completamente martensítica.

[0046] El tratamiento de revenido después del enfriamiento rápido CR<sub>2</sub> según la presente invención se puede realizar por cualquier medio adecuado, siempre que la temperatura y el tiempo permanezcan dentro de los intervalos reivindicados.

30 [0047] En particular, el recocido por inducción se puede realizar en la lámina de acero sin enrollar, de forma continua.

[0048] Otra forma preferida de realizar dicho tratamiento de revenido es realizar un llamado recocido por lotes  
35 en una bobina de la lámina de acero.

[0049] Dependiendo de los valores diana de las propiedades mecánicas, el experto en la materia sabe cómo definir la composición del acero y los parámetros de revenido (tiempo y temperatura) para alcanzar las propiedades de la invención mientras se mantiene dentro de los intervalos reivindicados de la invención.

40 [0050] Después del tratamiento de revenido, el recubrimiento se puede hacer mediante cualquier procedimiento adecuado, incluyendo electrogalvanizado, recubrimientos al vacío (deposición por vapor de chorro) o recubrimientos de vapor químico, por ejemplo. Preferentemente, se aplica la electrodeposición de recubrimiento de Zn.

45 [0051] Abreviaturas:

- TS (MPa) se refiere a la resistencia a la tracción medida por la prueba de tracción (ASTM) en la dirección longitudinal en relación con la dirección de laminación,

50 - YS (MPa) se refiere al límite elástico medido por la prueba de tracción (ASTM) en la dirección longitudinal en relación con la dirección de laminación,

- La relación de fluencia es la relación entre YS y TS.

55 - TEI (%) se refiere al alargamiento total medido por la prueba de tracción (ASTM) en la dirección longitudinal en relación con la dirección de laminación,

- UEI (%) se refiere al alargamiento uniforme medido por la prueba de tracción (ASTM) en la dirección longitudinal en relación con la dirección de laminación,

60 - NE: no evaluado

Procedimientos de análisis:

65 [0052] Se observaron microestructuras usando un SEM en la ubicación del cuarto de espesor y se puso de

manifiesto que todo era completamente martensítico.

5 **[0053]** En cuanto a las propiedades mecánicas, se prepararon muestras de tracción de lámina plana utilizando el estándar ASTM E 8 (dirección transversal para aceros laminados en caliente y dirección longitudinal para aceros recocidos) para la prueba de tracción a temperatura ambiente. Las pruebas se realizaron a una velocidad constante de cruceta de 12,5 mm/min y el intervalo de calibre del extensómetro fue de 50 mm.

10 **[0054]** Con respecto a la resistencia a la fractura retardada, la prueba consiste en doblar una muestra rectangular plana a un nivel de tensión deseado del 85 % de resistencia a la tracción (TS), o al 90 % de TS en la torsión máxima seguida de relajación hasta un estado de tensión del 85 % de TS. El acero se deforma al 85 % de TS antes de sumergirlo en ácido HCl 0,1 N (pH = 1).

15 **[0055]** Una galga extensiométrica está pegada en el centro geométrico de la muestra de torsión en U para monitorear el cambio de deformación máxima durante la flexión. Basado en la curva de tensión-deformación completa medida usando una prueba de tracción estándar, es decir, la correlación entre deformación y TS, el porcentaje de diana de TS durante la flexión en U puede definirse con precisión ajustando la deformación (por ejemplo, la altura de flexión). Las muestras de torsión en U bajo una tensión restringida de 85 % de TS se sumergen en HCl 0,1 N para determinar si se forman grietas. Cuanto mayor sea el tiempo de aparición de grietas, mejor será la resistencia a la fractura retardada del acero. Los resultados se presentan en forma de intervalo, ya que la aparición de algunas grietas  
20 puede notarse algunas horas después de que tuviera lugar el agrietamiento, por ejemplo, durante la noche sin informes inmediatos de grietas.

**[0056]** El punto de transformación martensítico se mide utilizando la siguiente fórmula:

25 
$$M_s (^{\circ}C) = 539 - 423 \%C - 30,4Mn\% - 17,7 \%Ni - 12,1 \%Cr - 7,5 \%Mo$$
 (en % en peso).

**[0057]** La temperatura a la que se alcanza una estructura completamente austenítica al calentar durante el recocido, Ac3, se calcula usando el software Thermo-Calc conocido en sí por el experto en la materia.

30 **[0058]** Sin estar vinculado a esta teoría, se desarrolla una microestructura austenítica durante el recocido. La microestructura austenítica se transforma en una microestructura martensítica durante el enfriamiento a temperatura ambiente. En consecuencia, el tamaño de grano de martensita es una función del tamaño de grano de austenita anterior antes del enfriamiento. El tamaño de grano de martensita juega un papel importante en la resistencia a la fractura retardada y las propiedades mecánicas. Un tamaño de grano de austenita más pequeño antes del enfriamiento  
35 y durante el remojo da como resultado un tamaño de grano de martensita más pequeño que proporciona una mejor resistencia a la fractura retardada. Por lo tanto, según la presente invención, se desea un tamaño de grano de austenita anterior por debajo de 20  $\mu$ m para evitar que el material se agriete durante la prueba de torsión en U en menos de 1 día (24 horas). El tamaño de grano de austenita anterior puede detectarse usando un EBSD, difracción por retrodispersión de electrones, técnica en la microestructura martensítica resultante después de enfriar.

40 **[0059]** Todas las muestras de los ejemplos han experimentado la misma ruta termomecánica:

Ensayos de ejemplo (ejemplos 1-12 no según la invención, ejemplo 13 según la invención):

45 **[0060]** Los aceros utilizados en los ejemplos a continuación tienen las siguientes composiciones químicas:

Tabla 1: Composición química (% en peso)

	Acero	C	Mn	P	S	Si	Al	Cr	Ni	Cu	Nb	Ti	B	N	MsiC	Ac3
1	Al	0,35	0,50	0,007	0,001	0,2	0,721							0,0025	373	867
2	Al-Ti-B	0	0,51	0,003	0	0,2	0,735					0,025	0,002	0,0036	376	871
3	Ni	0,34	0,49	0,002	0	0,2	0,053		1,0					0,0032	363	779
4	Ni-Nb	0,34	0,49	0,002	0	0,2	0,053		1,0		0,028			0,0034	364	780
5	Ni-Nb-Ti-B	0	0,50	0,002	0	0,2	0,050		1,0			0,025	0,002	0,0032	365	781
6	Ni-Al-Nb	0,36	0,50	0,003	0	0,2	0,749		1,0		0,030			0,0024	354	840
7	Si-Ti-B	0,32	0,49	0,002	0,001	1,5	0,042					0,025	0,002	0,0038	388	849
8	Si-Ti-B-Cu	0,34	0,48	0,002	0,001	1,5	0,046			0,15		0,024	0,002	0,0035	379	844
9	Si-Ti-B-Cu-Nb	0,32	0,48	0,003	0,001	1,5	0,041			0,15	0,029	0,024	0,002	0,0037	388	849
10	Ni-Cu-Ti-B-Si	0,31	0,50	0,003	0	1,5	0,057		0,12	0,24		0,025	0,002	0,0027	390	847
11	Ni-Cu-Ti-B-Si-Nb	0,31	0,49	0,004	0	1,5	0,052		0,12	0,23	0,030	0,024	0,002	0,0030	391	849
12	Si-Cr-Ti-B	0,32	0,49	0,003	0,001	1,5	0,052	0,5				0,025	0,002	0,0030	383	848
13	Si-Cr-Ti-B-Nb	0,32	0,49	0,003	0,001	1,5	0,052	0,5			0,028	0,025	0,002	0,0027	382	849

**[0061]** Para el procedimiento aguas arriba, después de recalentar y austenizar a 1250 °C durante 3 horas, el laboratorio fundió planchas de 50 kg con la química que figura en la tabla 1 y se laminó en caliente de 65 mm a 20 mm de espesor en un molino de laboratorio. La temperatura de laminación de acabado fue de 870 °C. Las placas se enfriaron al aire después de la laminación en caliente.

5

**[0062]** Después de cortar y recalentar las placas pre-laminadas de 20 mm de espesor a 1250 °C durante 3 horas, las placas se laminaron en caliente a 3,4 mm. Después de un enfriamiento controlado a una velocidad de enfriamiento promedio de 45 °C/s desde la temperatura de laminado de acabado hasta menos de 660 °C, el acero laminado en caliente de cada composición se mantiene en un horno a una temperatura de 620 °C durante 1 hora, seguido de un enfriamiento de horno de 24 horas para simular el procedimiento de enrollado industrial. La temperatura de enrollado CT se da en °C.

10

**[0063]** Ambas superficies de los aceros laminados en caliente se rectificaron para eliminar cualquier capa descarbonada.

15

**[0064]** Para el procedimiento aguas abajo, después de la reducción en frío a un espesor de 1,0 mm, las muestras de ensayo se sometieron a tratamientos con sal para simular el tratamiento de remojo. Dicho tratamiento de remojo implicó calentar las muestras laminadas en frío de 1,0 mm de espesor a 900 °C, manteniéndolas isotérmicamente durante 100 segundos para simular el recocido, seguido de una primera etapa de enfriamiento a 880 °C. A continuación, las muestras se enfriaron con agua (WQ por sus siglas en inglés), que es un sistema de enfriamiento que conduce a velocidades de enfriamiento significativamente superiores a 100 °C/s. A continuación se calentaron, se revinieron a 200 °C durante 100 segundos y se enfriaron con aire a temperatura ambiente (enfriamiento final).

20

**[0065]** Las microestructuras de las láminas de acero laminadas en caliente 1 a 13 se ilustran mediante la figura 1 donde la ferrita está en negro y la fase que contiene carburo tal como la perlita está en blanco.

25

**[0066]** Las tablas 2 y 3 a continuación muestran los parámetros del procedimiento para aceros laminados en caliente y laminados en frío respectivamente:

30

Tabla 2: Parámetros del laminado en caliente

	Acero-ASTM-L	recalentamiento T° (°C)	Tiempo de recalentamiento (horas)	T° de laminación de acabado	T° enrollado (°C)	Laminado en frío
1	<b>Al</b>	1250	3	875	620	65
2	<b>Al-Ti-B</b>	1250	3	870	620	66
3	<b>Ni</b>	1250	3	870	620	65
4	<b>Ni-Nb</b>	1250	3	874	620	66
5	<b>Ni-Nb-Ti-B</b>	1250	3	871	620	65
6	<b>Ni-Al-Nb</b>	1250	3	876	620	65
7	<b>Si-Ti-B</b>	1250	3	873	620	65
8	Si-Ti-B-Cu	1250	3	880	620	65
9	Si-Ti-B-Cu-Nb	1250	3	877	620	66
10	Ni-Cu-Ti-B-Si	1250	3	874	620	68
11	Ni-Cu-Ti-B-Si-Nb	1250	3	879	620	69
12	<b>Si-Cr-Ti-B</b>	1250	3	873	620	63
13	Si-Cr-Ti-B-Nb	1250	3	875	620	65

Tabla 3: Parámetros del laminado en frío

	Acero- ASTM- L	temperatura de remojo	tiempo de remojo	final de la primera etapa de enfriamiento	velocidad de enfriamiento a 880 °C	Enfriamiento final	T° de revenido	tiempo de revenido	enfriamiento final
1	<b>Al</b>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	100 s	Enfriamiento al aire
2	<u>Al-Ti-B</u>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	102 s	Enfriamiento al aire
3	<b>Ni</b>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	101 s	Enfriamiento al aire
4	<u>Ni-Nb</u>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	101 s	Enfriamiento al aire
5	<u>Ni-Nb-Ti-B</u>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	100 s	Enfriamiento al aire
6	<u>Ni-Al-Nb</u>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	101 s	Enfriamiento al aire
7	<b>Si-Ti-B</b>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	102 s	Enfriamiento al aire
8	<u>Si-Ti-B-Cu</u>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	100 s	Enfriamiento al aire
9	<u>Si-Ti-B-Cu-Nb</u>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	101 s	Enfriamiento al aire
10	<u>Ni-Cu-Ti-B-Si</u>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	102 s	Enfriamiento al aire
11	<u>Ni-Cu-Ti-B-Si-Nb</u>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	101 s	Enfriamiento al aire
12	<b>Si-Cr-Ti-B</b>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	100 s	Enfriamiento al aire
13	<u>Si-Cr-Ti-B-Nb</u>	900 °C	100 s	880 °C	5 °C/S	WQ	200 °C	101 s	Enfriamiento al aire

**[0067]** Como se puede ver en la tabla 4 a continuación, ningún acero laminado en caliente presenta una resistencia a la tracción superior a 850 MPa; esto permite realizar el laminado en frío en molinos de laminación en frío convencionales. Si el material es demasiado duro, pueden aparecer grietas durante el laminado en frío o no se alcanza el espesor final diana debido al acero laminado en caliente demasiado duro.

Tabla 4: Propiedades mecánicas de los aceros laminados en caliente (dirección transversal)

	Nombre de la muestra	TEL (%)	UEL (%)	YS (MPa)	TS (MPa)
1	<b>Al</b>	24,6	14,1	378	588
2	<u>Al-Ti-B</u>	21,5	13,1	435	619
3	<b>Ni</b>	24,7	12,4	389	611
4	<u>Ni-Nb</u>	24,7	12,9	494	635
5	<u>Ni-Nb-Ti-B</u>	20,6	11,6	452	637
6	<u>Ni-Al-Nb</u>	23,5	13,1	543	684
7	<b>Si-Ti-B</b>	22,9	14,2	476	715

(continuación)

8	Si-Ti-B-Cu	22,4	13,7	499	731
9	Si-Ti-B-Cu-Nb	22,7	14,2	521	724
10	<b>Ni-Cu-Ti-B-Si</b>	22,4	13,9	507	729
11	Ni-Cu-Ti-B-Si-Nb	22,8	13,5	532	740
12	<b>Si-Cr-Ti-B</b>	17,4	10,1	656	839
13	Si-Cr-Ti-B-Nb	15,3	9,3	620	845

**[0068]** Se puede ver claramente en la tabla 5 a continuación que los aceros 1 a 6 no son resistentes a la fractura retardada debido a su corto tiempo de aparición de grietas. Estos conceptos fallan durante la prueba de torsión en U después de menos de 1 día y, a veces, incluso en menos de 6 horas (1/4 día). Esto se debe al menos a su contenido de Si del 0,2 % en peso (véase la tabla 1).

**[0069]** Como se muestra en los aceros 7-13 en la tabla 3, la adición de Nb en los aceros mejora obviamente la resistencia a la fractura retardada. Esto se puede atribuir a los efectos de los precipitados de Nb en el refinamiento de granos y al proporcionar más sitios de captura de H. Los aceros 100 % martensíticos recocidos tienen las microestructuras ilustradas en la figura 2 y las propiedades mecánicas, así como los resultados de la prueba de resistencia a la fractura retardada se dan en la tabla 5.

Tabla 5: propiedades mecánicas de los aceros laminados en frío y recocidos 1 a 13

	Acero-ASTM-L	TEI (%)	U(EI) %	YS (MPa)	UTS (MPa)	Relación de fluencia	Tiempo antes de la grieta en horas durante la prueba de torsión en U	tamaño de grano de austenita anterior
1	<u>Al</u>	59	39	1588	1970	081	8-21 horas	N.E
2	<u>Al-Ti-B</u>	55	37	1598	1978	081	8-21 horas	N.E
3	<u>Ni</u>	64	38	1564	1924	081	3,5 horas	N.E
4	<u>Ni-Nb</u>	5,0	35	1681	1986	0,85	3,5 horas	N.E
5	<u>Ni-Nb-Ti-B</u>	56	38	1544	1918	0,81	5 horas	N.E
6	<u>Ni-Al-Nb</u>	56	39	1693	2028	0,83	6,5 horas	N.E
7	<b>Si-Ti-B</b>	57	4,1	1647	2033	081	37 horas	<20 µm
8	Si-Ti-B-Cu	56	4,0	1622	2012	081	57-72 horas	<20 µm
9	Si-Ti-B-Cu-Nb	67	48	1656	2014	0,82	80-144 horas	<20 µm
10	Ni-Cu-Ti-B-Si	6,0	44	1560	1931	0,81	57-72 horas	<20 µm
11	Ni-Cu-Ti-B-Si-Nb	54	39	1611	1964	0,82	217 horas	<20 µm
12	<b>Si-Cr-Ti-B</b>	59	42	1610	1990	081	80-144 horas	<20 µm
13	Si-Cr-Ti-B-Nb	6,5	4,4	1684	2039	0,83	>600 horas	<10> 15

15 **[0070]** El acero 13 (según la invención) presenta los mejores resultados en su clase con más de 12 días sin grietas durante esta prueba de fractura retardada por inmersión en ácido (torsión en U) con YS de al menos 1600 MPa, resistencia a la tracción de al menos 1900 MPa y alargamiento total de al menos 6 %.

20 **[0071]** Los tamaños de grano de austenita anteriores se pueden evaluar utilizando la técnica EBSD. En el caso del acero 13, dichos valores, basados en al menos tres imágenes, dan como resultado tamaños de grano que están entre 10 y 15 µm.

**[0072]** El acero según la presente invención puede usarse para carrocerías de automóviles en piezas blancas.

**REIVINDICACIONES**

1. Una lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida que comprende, en porcentaje en peso:
- 5  $0,30 \leq C \leq 0,5 \%$ ;  
 $0,2 \leq Mn \leq 1,0 \%$ ;  
 $0,5 \leq Si \leq 3,0 \%$ ;  
 $0,02 \leq Ti \leq 0,05 \%$ ;  
 $0,001 \leq N \leq 0,008 \%$ ;
- 10  $0,0010 \leq B \leq 0,0030 \%$ ;  
 $0,01 \leq Nb \leq 0,1 \%$ ;  
 $0,2 \leq Cr \leq 2,0 \%$ ;  
 $P \leq 0,02 \%$ ;  
 $S \leq 0,005 \%$ ;
- 15  $Al \leq 1 \%$ ;  
 $Mo \leq 1 \%$ ; y  
 $Ni \leq 0,5 \%$ ;  
siendo el resto de la composición hierro e impurezas inevitables resultantes de la fusión;  
siendo la microestructura 100 % martensítica con un tamaño de grano de austenita anterior inferior a 20  $\mu m$ , siendo la
- 20 martensita revenida; y  
teniendo la lámina de acero una resistencia a la fractura retardada de al menos 24 horas durante una prueba de torsión en U de inmersión en ácido, y una resistencia a la tracción de al menos 1700 MPa, un límite elástico de al menos 1300 MPa y un alargamiento total de al menos un 3 %, midiéndose la resistencia a la tracción, el límite elástico y el alargamiento total con el estándar ASTM E 8.
- 25
2. La lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la reivindicación 1, en la que  $Ni \leq 0,2 \%$ .
3. La lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la reivindicación 1, en la que  $1 \leq Si \leq 2 \%$ .
- 30
4. La lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la reivindicación 1, en la que  $0,01 \leq Nb \leq 0,05 \%$ .
5. La lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la reivindicación 1, en la que la
- 35 resistencia a la fractura retardada es de al menos 100 horas durante la prueba de torsión en U de inmersión en ácido.
6. La lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la reivindicación 1, en la que la resistencia a la fractura retardada es de al menos 300 horas durante la prueba de torsión en U de inmersión en ácido.
- 40
7. La lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la reivindicación 1, en la que la resistencia a la fractura retardada es de al menos 600 horas durante la prueba de torsión en U de inmersión en ácido.
8. Un procedimiento de producción de una lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
- 45 fundir un acero para obtener una plancha;  
recalentar la plancha a una temperatura  $T_{\text{recalentamiento}}$  superior a 1150 °C;  
laminar en caliente la plancha recalentada a una temperatura superior a 850 °C para obtener un acero laminado en caliente;
- 50 enfriar el acero laminado en caliente hasta una temperatura de enrollado  $T_{\text{enrollado}}$  de entre 500 y 660 °C;  
enrollar el acero laminado en caliente enfriado a la  $T_{\text{enrollado}}$ ;
- desescamar el acero laminado en caliente;  
laminar en frío el acero para obtener una lámina de acero laminado en frío;
- 55 calentar hasta una temperatura  $T_{\text{recocido}}$  entre Ac3 °C y 950 °C, recocer a la  $T_{\text{recocido}}$  durante un tiempo entre 40 segundos y 600 segundos para tener una microestructura austenítica al 100 % con un tamaño de grano inferior a 20  $\mu m$ ; y enfriar el acero laminado en frío a temperatura ambiente o temperatura de revenido a una velocidad de enfriamiento  $CR_{\text{enfriamiento}}$  de al menos 100 °C/s; y  
revenir el acero laminado en frío a una temperatura entre 180 °C y 300 °C durante al menos 40 segundos.
- 60
9. El procedimiento de producción de una lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la reivindicación 8, en el que la velocidad de enfriamiento  $CR_{\text{enfriamiento}}$  es de al menos 200 °C/s.
10. El procedimiento de producción de una lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según la reivindicación 8, en el que el tamaño de grano austenítico formado durante el recocido a  $T_{\text{recocido}}$  durante un tiempo
- 65 entre 40 segundos y 600 segundos es inferior a 15  $\mu m$ .

11. Una pieza para un vehículo que comprende:  
el acero martensítico laminado en frío y recocido según la reivindicación 1.
- 5 12. Un elemento estructural que comprende:  
un acero martensítico laminado en frío y recocido según la reivindicación 1.
13. Un vehículo que comprende:  
una pieza hecha de un acero martensítico laminado en frío y recocido según la reivindicación 1.
- 10 14. El procedimiento de producción de una lámina de acero martensítico laminada en frío y recocida según  
la reivindicación 8, que comprende además la etapa de aplicar una etapa de enfriamiento al acero laminado en frío de  
la temperatura de recocido hasta una temperatura  $T_1$  de al menos 820 °C a una velocidad de enfriamiento de al menos  
1 °C/s.
- 15

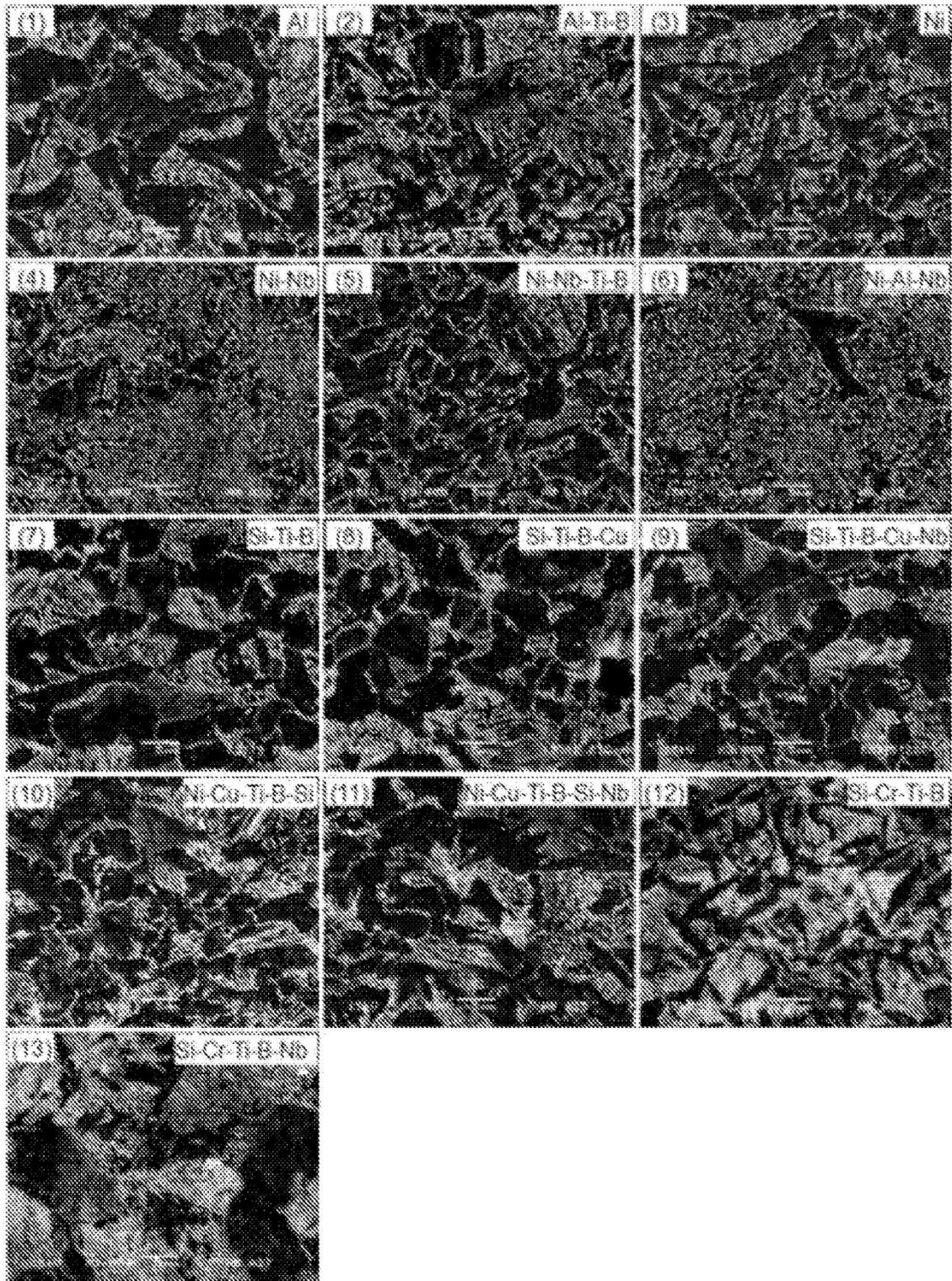


Figura 1

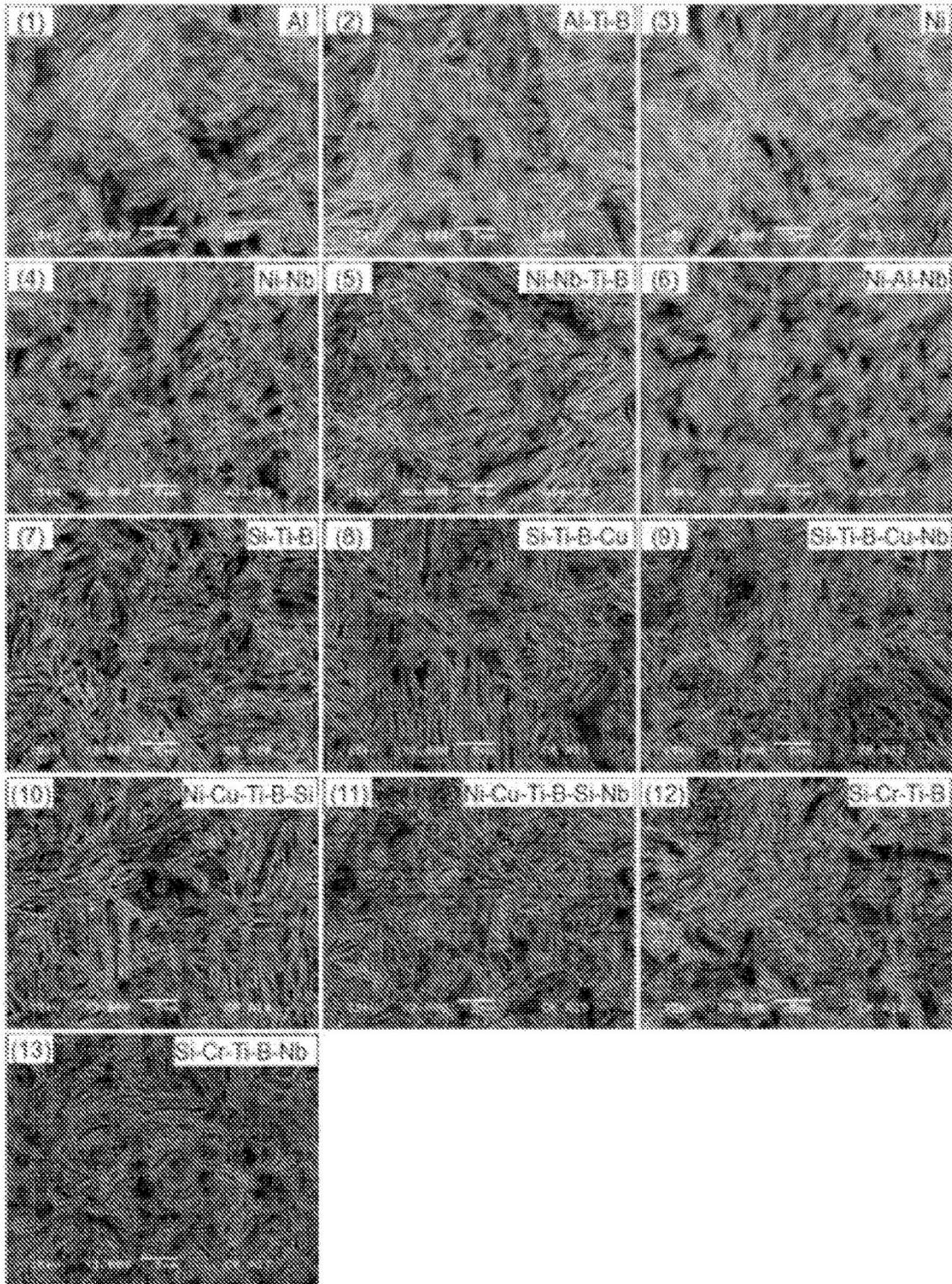


Figura 2