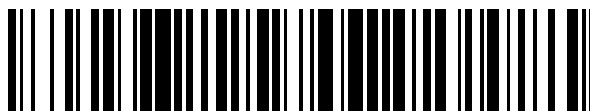


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 815**

51 Int. Cl.:

C22C 38/04 (2006.01)

C21D 8/02 (2006.01)

C23C 30/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2007 PCT/IB2007/001866**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2008 WO08007192**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2007 E 07804569 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 2041330**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de una lámina de acero austenítica de hierro-carbono-manganeso con excelente resistencia al agrietamiento retardado y la lámina así producida**

30 Prioridad:

11.07.2006 EP 06291136

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

30.04.2020

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL (50.0%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU y
THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SCOTT, COLIN;
CUGY, PHILIPPE y
ALLELY, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 757 815 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

Procedimiento para la fabricación de una lámina de acero austenítica de hierro-carbono-manganeso con excelente resistencia al agrietamiento retardado y la lámina así producida

5

[0001] La invención se refiere a la fabricación de láminas chapadas en caliente y chapadas en frío a partir de aceros austeníticos de hierro-carbono-manganeso, que tienen propiedades mecánicas muy altas y especialmente una alta resistencia mecánica combinada con una excelente resistencia al agrietamiento retardado.

10 **[0002]** WO 2005/019483 A1 y WO 2006/056670 A1 describen tales láminas de acero austeníticas.

[0003] En vista de la economía del combustible y la seguridad en el caso de colisiones, los aceros de alta resistencia se utilizan cada vez más en la industria del automóvil. Esto requiere el uso de materiales estructurales que combinen una alta resistencia a la tracción con una alta ductilidad. Para cumplir estos requisitos, la patente FR 2 829 775 describe, por ejemplo, aleaciones austeníticas que tienen como elementos principales hierro, carbono (hasta 2 %) y manganeso (entre 10 y 40 %) que pueden ser chapadas en caliente o en frío y tienen una resistencia que puede exceder 1200 MPa. El modo de deformación de estos aceros depende de la energía de fallo de apilamiento: para una energía de fallo de apilamiento suficientemente alta, el modo observado de deformación mecánica es el hermanamiento, lo que resulta en una alta templabilidad en el trabajo. Al actuar como un obstáculo para la propagación de las dislocaciones, los hermanamientos aumentan el estrés del flujo. Sin embargo, cuando la energía de fallo de apilamiento excede un cierto límite, el deslizamiento de las dislocaciones perfectas se convierte en el principal mecanismo de deformación y se reduce el endurecimiento por trabajo. La patente mencionada anteriormente describe aceros de Fe-C-Mn cuya energía de fallo de apilamiento es tal que se observa un alto endurecimiento por trabajo combinado con una resistencia mecánica muy alta. Además, se sabe que la sensibilidad al agrietamiento retardado aumenta con la resistencia mecánica, en particular después de ciertas operaciones de conformado en frío, ya que es probable que permanezcan tensiones de tracción residuales altas después de la deformación. En combinación con el hidrógeno atómico posiblemente presente en el metal, estas tensiones pueden provocar grietas retardadas, es decir, grietas que se producen un cierto tiempo después de la deformación. El hidrógeno puede acumularse progresivamente por difusión a defectos de red cristalina, tales como interfaces de matriz/inclusión, límites de planos gemelos y límites de grano. Es en las últimas áreas donde el hidrógeno puede volverse dañino cuando alcanza una concentración crítica después de cierto tiempo. Para un tamaño de grano constante, el tiempo requerido para alcanzar un nivel crítico depende de la concentración inicial de hidrógeno móvil, la intensidad del campo de concentración de tensión residual y la cinética de la difusión de hidrógeno.

35 **[0004]** En circunstancias particulares, se pueden introducir pequeñas cantidades de hidrógeno en algunas etapas de la fabricación de acero, como el decapado químico o electroquímico, el recocido en atmósferas especiales, la galvanoplastia o la galvanización en caliente y durante la deposición por vacío de plasma (PVD). Las operaciones de mecanizado posteriores que utilizan aceites y grasas lubricantes también pueden ser causa de producción de hidrógeno después de la descomposición de estas sustancias a altas temperaturas.

40

[0005] Por ejemplo, se pueden encontrar grietas retardadas en la fabricación de pernos hechos de aceros al carbono medio, que incluyen un paso de forjado en frío. La patente de EE. UU. 6.261.388 describe aceros de forja en frío para la fabricación de alambres y barras para pernos, engranajes o ejes. Los elementos principales de la composición son: C: 0,1-0,4 %, Mn: 0,3-1 %, Si < 0,15 %, Cr: 0,5-1,2 %, B: 0,0003-0,005 %, Ti: 0,020-0,1,00 % y la matriz contiene carbonitruros finos de Ti o Nb para limitar el grano grueso. Se obtiene una buena resistencia al agrietamiento retrasado de los aceros con una resistencia a la tracción (UTS) final de 1000-1400 MPa que forma una escala densa enriquecida en Cr, lo que aumenta la resistencia a la corrosión y, por lo tanto, reduce la cantidad de hidrógeno producido en el procedimiento de corrosión. La reducción de azufre y fósforo también se encontró como soluciones para aumentar la resistencia al agrietamiento retardado. Sin embargo, estas soluciones abordan los aceros templados y revenidos cuya microestructura difiere totalmente de los aceros totalmente austeníticos que se considerarán en la presente invención.

[0006] Además, se sabe que, según el nivel de resistencia del acero, se pueden realizar tratamientos de recocido para reducir la sensibilidad al agrietamiento retrasado: la norma ISO 2081-1986 relacionada con depósitos electrolíticos en hierro y acero define los tratamientos de recocido en aceros martensíticos de alta resistencia para pernos: la temperatura de recocido θ y los tiempos de retención aumentan con la resistencia del acero. Para los aceros más resistentes, se recomiendan tratamientos de recocido con $\theta = 150-220$ °C, $t = 24$ h, que causan difusión de hidrógeno.

60 **[0007]** Sin embargo, el documento indica que estos tratamientos no son aplicables a los recubrimientos aplicados a láminas o tiras en forma no fabricada. Además, estos tratamientos se dirigen a aceros martensíticos al carbono medio con baja ductilidad y no a las aleaciones austeníticas de Fe-C-Mn mencionadas anteriormente, cuyas composiciones son totalmente distintas. También se sabe que el coeficiente de difusión de hidrógeno es muy distinto en austenita en comparación con martensita.

65

- [0008]** Por lo tanto, existe la necesidad de tener láminas o tiras de acero chapadas en frío o en caliente para la fabricación de piezas con muy alta resistencia y ductilidad combinadas con una excelente resistencia al agrietamiento retrasado. Las láminas de acero deberán estar desnudas o recubiertas de zinc. Esta alta resistencia al agrietamiento retrasado deberá obtenerse incluso en el caso de que existan tensiones residuales de alta resistencia en las piezas conformadas en frío.
- [0009]** También es necesario proporcionar un procedimiento simple para aumentar la resistencia al agrietamiento retrasado sin disminuir otras propiedades como la tenacidad.
- 10 **[0010]** Por lo tanto, el objetivo de la invención es proporcionar una lámina o tira de acero chapada en caliente o chapada en frío que tenga una resistencia a la tracción máxima de más de 900 MPa, un alargamiento de fractura superior al 50 %, que es particularmente adecuado para el conformado en frío y tiene una resistencia muy alta al agrietamiento retrasado en cada etapa de fabricación o uso.
- 15 **[0011]** El objetivo de la invención también es proporcionar un producto recubierto cuya resistencia al agrietamiento retrasado podría evaluarse con simples observaciones metalográficas.
- [0012]** Para este propósito, un tema de la invención es una lámina de acero recubierta según la reivindicación 1.
- 20 **[0013]** Preferentemente, el grosor de la capa de aleación es mayor o igual a 4 micrómetros.
- [0014]** Según una realización preferida, el grosor de la capa de aleación es mayor o igual a 7 micrómetros.
- 25 **[0015]** Preferentemente, la composición del acero comprende en peso: $0,35 \% \leq C \leq 0,50 \%$;
- [0016]** Según otra realización preferida, la composición de acero comprende: $0,50 \% \leq C \leq 0,70 \%$;
- [0017]** Preferentemente, la composición del acero comprende en peso: $0,70 \% \leq C \leq 1,05 \%$;
- 30 **[0018]** Según una realización preferida, la composición del acero comprende: $17 \% \leq Mn \leq 24 \%$.
- [0019]** Preferentemente, la composición del acero comprende en peso: $16 \% \leq Mn \leq 19 \%$.
- 35 **[0020]** Ventajosamente, la composición de acero comprende $0,070 \% \leq V \leq 0,40 \%$, en la que la cantidad de vanadio V_p en forma de carburos, nitruros, carbonitruros precipitados es: $0,070 \% \leq V_p \leq 0,140 \%$; Preferentemente, la composición de acero comprende $0,060 \% \leq Ti \leq 0,40 \%$, en la que la cantidad de titanio Ti_p en forma de carburos, nitruros, carbonitruros precipitados es: $0,060 \% \leq Ti_p \leq 0,110 \%$; Según una realización preferida, la composición de acero comprende $0,090 \% \leq Nb \leq 0,40 \%$, en la que la cantidad de niobio Nb_p en forma de carburos precipitados, nitruros, carbonitruros es $0,090 \% \leq Nb_p \leq 0,200 \%$. Preferentemente, la composición de acero comprende $0,20 \% \leq Mo \leq 1,8 \%$, en la que la cantidad de molibdeno Mo_p en forma de carburos precipitados es: $0,20 \% \leq Mo_p \leq 0,35 \%$;
- 40 **[0021]** Preferentemente, el tamaño medio d de dichos carburos, nitruros, carbonitruros está comprendido entre 7 y 20 nanómetros.
- [0022]** Ventajosamente, al menos el 75 % de la población de dichos carburos, nitruros, carbonitruros se encuentra en posición intragranular.
- 50 **[0023]** Otro objetivo de la invención es un procedimiento de fabricación de una lámina de acero revestida según la reivindicación 15.
- [0024]** La invención también tiene por objetivo un procedimiento de fabricación de una lámina de acero revestida chapada en caliente según la reivindicación 16.
- 55 **[0025]** La invención también tiene por objetivo un procedimiento de fabricación de una lámina de acero revestida chapada en frío según la reivindicación 17. Preferentemente, el tiempo y la temperatura cumplen con: $\theta(^{\circ}C)Ln(t(s)) \geq 2450$.
- 60 **[0026]** Ventajosamente, el tiempo y la temperatura cumplen con: $\theta(^{\circ}C)Ln(t(s)) \geq 2750$. La temperatura de remojo θ es preferentemente inferior a la temperatura de recristalización. Preferentemente, el remojo se realiza mediante recocido continuo.
- [0027]** Según una realización preferida, el remojo se realiza mediante recocido discontinuo.
- 65

[0028] Preferentemente, el tratamiento de remojo se realiza mediante recocido en espiral abierto. Según otra realización preferida, el remojo se realiza mediante calentamiento por inducción.

[0029] Preferentemente, el calentamiento se realiza con campo electromagnético transversal.

5

[0030] La invención también tiene por objetivo un procedimiento de fabricación según los pasos anteriores, caracterizado porque la lámina de acero se conforma en frío para obtener una parte, y el remojo se realiza antes o después de la conformación en frío de la parte. La invención también tiene por objetivo el uso de una lámina de acero recubierta según la descripción anterior, o fabricada por un procedimiento según la descripción anterior, para la fabricación de piezas estructurales, elementos de refuerzo o piezas externas para la industria automotriz.

10

[0031] Otras características y ventajas de la invención serán evidentes a lo largo de la descripción siguiente y en las figuras anexas que se dan a modo de ejemplo.

15

- La figura 1 ilustra una lámina de acero revestida de Zn cuyas características de revestimiento no corresponden a la invención.

- La figura 2 ilustra el reparto de algunos elementos: Fe, Mn, Zn, H en el recubrimiento y el sustrato según el caso de la figura 1

20

- La figura 3 ilustra una lámina de acero revestida de Zn cuyas características de revestimiento son según la invención.

- La figura 4 ilustra el reparto de algunos elementos: Fe, Mn, Zn, H en el recubrimiento y el sustrato según el caso de la figura 3

25

[0032] Después de numerosos ensayos, los inventores han descubierto que los diversos requisitos mencionados anteriormente se pueden cumplir teniendo en cuenta las condiciones siguientes:

En cuanto a la composición química del acero, el carbono juega un papel muy importante en la formación de la microestructura y las propiedades mecánicas. Aumenta la energía de fallo de apilamiento y promueve la estabilidad de la fase austenítica. Cuando se combina con un contenido de manganeso que varía del 15 al 26 % en peso, esta estabilidad se logra para un contenido de carbono del 0,35 % o más. Sin embargo, para un contenido de carbono superior al 1,05 %, se hace difícil evitar la precipitación excesiva de carburos durante ciertos tratamientos térmicos durante la fabricación industrial, lo que degrada la ductilidad.

30

[0033] Preferentemente, el contenido de carbono está entre 0,35 y 0,50 % en peso para obtener una resistencia satisfactoria combinada con suficiente precipitación de carburos o carbonitruros.

35

[0034] Cuando el contenido de carbono es superior al 0,50 % e inferior o igual al 0,70 %, el UTS es superior a 900 MPa y los carburos y carbonitruros precipitan de manera óptima.

[0035] Cuando el contenido de carbono es superior al 0,70 % e inferior o igual al 1,05 %, la resistencia es superior a 1050 MPa.

40

[0036] El manganeso es también un elemento esencial para aumentar la resistencia, para aumentar la energía de fallo de apilamiento y para estabilizar la fase austenítica. Si su contenido es inferior al 15 %, existe el riesgo de formar martensita, lo que reduce en gran medida la deformabilidad. Cuando el contenido de manganeso es superior al 26 %, se reduce el UTS a temperatura ambiente. Además, por razones de coste, no es deseable que el contenido de manganeso sea alto.

45

[0037] Preferentemente, el contenido de manganeso está entre el 17 y el 24 % para optimizar la energía de fallo de apilamiento y evitar la formación de martensita bajo el efecto de la deformación en frío. Además, cuando el contenido de manganeso es superior al 24 %, el modo de deformación por hermanamiento es menos favorecido que el modo de deformación por deslizamiento de dislocación perfecta. Según otra realización preferible, el contenido de manganeso está entre el 16 y el 19 %: este rango es particularmente adecuado cuando el contenido de carbono está comprendido entre 0,70 y 1,05 % C ya que la energía de fallo de apilamiento es óptima.

50

[0038] El aluminio es un elemento particularmente efectivo para la desoxidación del acero. Al igual que el carbono, aumenta la energía de fallo de apilamiento. Sin embargo, el exceso de aluminio tiene un inconveniente en los aceros que tienen un alto contenido de manganeso, ya que el manganeso aumenta la solubilidad del nitrógeno en el hierro líquido. Si una cantidad excesivamente grande de aluminio está presente en el acero, el nitrógeno que se combina con el aluminio precipita en forma de nitruros de aluminio que impiden la migración de los límites del grano y aumentan considerablemente el riesgo de grietas en el moldeado continuo. Un contenido de Al de 0,050 % o menos evita la precipitación del AlN.

60

[0039] En consecuencia, el contenido de nitrógeno debe ser de 0,1 % o menos para evitar esta precipitación y la formación de defectos de volumen (sopladuras) durante la solidificación. Además, el contenido de nitrógeno no debe exceder el 0,1 % por temor a causar una precipitación pesada que no es eficaz para la captura de hidrógeno. El silicio

65

también es un elemento eficaz para desoxidar el acero y para el endurecimiento en fase sólida. Sin embargo, por encima del 3 %, reduce el alargamiento y tiende a formar óxidos indeseables durante ciertos procedimientos de ensamblaje y, por lo tanto, debe mantenerse por debajo de este límite.

5 **[0040]** El azufre y el fósforo son impurezas que fragilizan los límites del grano. Sus respectivos contenidos no deben exceder el 0,030 y 0,080 % para mantener suficiente ductilidad en caliente.

[0041] Opcionalmente, se puede agregar boro en una cantidad de entre el 0,0005 y el 0,010 %. Este elemento se segrega en los límites de grano austeníticos y aumenta su cohesión. Por debajo del 0,0005 %, este efecto no se
10 obtiene. Por encima de 0,010 %, el boro precipita en forma de borocarburos y el efecto es saturado.

[0042] El níquel se puede usar opcionalmente para aumentar la resistencia del acero mediante el endurecimiento de la disolución. El níquel contribuye a lograr un alto alargamiento de fractura y a aumentar la tenacidad. Sin embargo, es deseable nuevamente por razones de coste limitar el contenido de níquel a un contenido
15 máximo del 2 % o menos.

[0043] Asimismo, opcionalmente, una adición de cobre con un contenido que no exceda el 5 % es un medio para endurecer el acero por precipitación de cobre metálico. Sin embargo, por encima de este límite, el cobre es responsable de la aparición de defectos superficiales en la lámina chapada en caliente.
20

[0044] Los elementos metálicos capaces de formar precipitados, como vanadio, titanio, niobio, cromo y molibdeno, desempeñan un papel importante dentro del contexto de la invención junto con el contenido de hidrógeno. Esto se debe a que el agrietamiento retrasado es causado por una concentración local excesiva de hidrógeno, en particular en los límites austeníticos del grano. Los inventores han descubierto que ciertos tipos de precipitados, cuya
25 naturaleza, cantidad, tamaño y distribución se definen con precisión en la invención, reducen de manera muy apreciable la sensibilidad al agrietamiento retrasado y lo hacen sin degradar las propiedades de ductilidad y tenacidad.

[0045] Los inventores han demostrado en primer lugar que los carburos, nitruros o carbonitruros de vanadio, titanio o niobio precipitados son muy efectivos como trampas de hidrógeno. Los carburos de cromo o molibdeno también pueden cumplir esta función. Por lo tanto, a temperatura ambiente, el hidrógeno queda atrapado irreversiblemente en la interfaz entre estos precipitados y la matriz. Sin embargo, es necesario, para asegurar el atrapamiento del hidrógeno residual que pueda encontrarse en ciertas condiciones industriales, para que la cantidad de elementos metálicos en forma de precipitados sea igual o superior a un contenido crítico, que depende de la naturaleza de los precipitados y del contenido máximo total de hidrógeno. La cantidad de elementos metálicos en
30 forma de precipitados de carburo, nitruro y carbonitruro se denota por V_p , Ti_p y Nb_p en el caso del vanadio, titanio y niobio respectivamente y por Cr_p y Mo_p en el caso del cromo y molibdeno en forma de carburo. Más generalmente, estos elementos metálicos (V, Ti, Nb, Mo, Cr) se designan con «X», y la cantidad correspondiente en forma de precipitados se designa con « X_p ».

40 **[0046]** A este respecto, el acero contiene uno o más elementos metálicos X elegidos entre:

- vanadio, en una cantidad entre 0,050 y 0,50 % en peso, y con la cantidad en forma de precipitado V_p entre 0,030 % y 0,40 % en peso. Preferentemente, el contenido de vanadio está entre 0,070 % y 0,40 %, la cantidad de V_p está entre 0,070 % y 0,140 % en peso;
- 45 - titanio, en una cantidad de Ti de entre 0,040 y 0,50 % en peso, la cantidad Ti_p en forma de precipitado está entre 0,030 % y 0,50 %. Preferentemente, el contenido de titanio está entre 0,060 % y 0,40 %, la cantidad de Ti_p está entre 0,060 % y 0,110 % en peso;
- niobio, en una cantidad entre 0,070 y 0,50 % en peso, la cantidad Nb_p en forma de precipitado está entre 0,040 y 0,40 %. Preferentemente, el contenido de niobio está entre 0,090 % y 0,40 %, la cantidad de Nb_p está entre
50 0,090 % y 0,200 % en peso;
- cromo, en una cantidad entre 0,070 % y 2 % en peso, la cantidad Cr_p en forma de precipitado está entre 0,070 % y 0,6 %, y
- molibdeno, en una cantidad entre 0,14 y 2 % en peso, la cantidad Mo_p en forma de precipitado está entre 0,14 y 0,44 %. Preferentemente, el contenido de molibdeno está entre 0,20 y 1,8 %, la cantidad de Mo_p está entre 0,20 y
55 0,35 %.

[0047] El valor mínimo expresado para estos distintos elementos (por ejemplo, 0,050 % en el caso del vanadio) corresponde a una cantidad de adición necesaria para formar precipitados en los ciclos de calor de fabricación. Se recomienda un contenido mínimo preferido (por ejemplo, 0,070 % en el caso del vanadio) para obtener una mayor
60 cantidad de precipitados.

[0048] El valor máximo expresado para estos distintos elementos (por ejemplo, 0,50 % en el caso del vanadio) corresponde a precipitación excesiva, o precipitación en una forma inapropiada, lo que degrada las propiedades mecánicas, o a una implementación no económica de la invención. Se recomienda un contenido máximo preferido
65 (por ejemplo, 0,40 % en el caso del vanadio) para optimizar la adición del elemento.

[0049] El valor más bajo de los elementos metálicos en forma de precipitado (por ejemplo, 0,030 % en el caso del vanadio) corresponde a la cantidad mínima de precipitación requerida para ser efectivo en la reducción de la sensibilidad al agrietamiento retardado. Se recomienda una cantidad mínima preferida (por ejemplo, 0,070 % en el caso del vanadio) para obtener una resistencia particularmente alta al agrietamiento retardado.

[0050] El valor máximo de elementos metálicos en forma de precipitados (por ejemplo, 0,40 % en el caso de vanadio) marca el deterioro de la ductilidad o tenacidad, que inicia la fractura en los precipitados. Además, por encima de este valor máximo, se produce una precipitación intensa, que puede evitar la recristalización completa durante los tratamientos térmicos de recocido continuo después del chapado en frío.

[0051] Se recomienda un contenido máximo preferido en forma de precipitado (por ejemplo, 0,140 % en el caso del vanadio), de modo que la ductilidad se mantenga lo más alta posible y que la precipitación obtenida sea compatible con la recristalización en las condiciones de recocido.

[0052] Los inventores han demostrado que se obtiene una excelente resistencia al agrietamiento retardado cuando la relación del contenido de hidrógeno ($H_{m\acute{a}x} \times 1000$) sobre X_p es inferior o igual a 3,3. En esta relación, los contenidos de $H_{m\acute{a}x}$ y X_p se expresan en las mismas unidades de peso. Si diferentes elementos X están presentes en

forma de precipitados, la cantidad X_p en la proporción $1000 \frac{H_{m\acute{a}x}}{X_p}$ designa la suma de las distintas cantidades precipitadas.

[0053] Se obtiene una resistencia particularmente alta cuando esta relación es inferior o igual a 2,5. Por lo tanto, parece que el contenido de hidrógeno $H_{m\acute{a}x}$ debe mantenerse por debajo de un cierto nivel, este nivel es una función de la cantidad de precipitados metálicos mencionados anteriormente.

[0054] $H_{m\acute{a}x}$ designa el hidrógeno total que se puede medir en una lámina de acero, ya sea desnuda o revestida, en particular con revestimiento de aleación de Zn o Zn. El término de hidrógeno «total» se usa en la presente invención por oposición al hidrógeno «difusible», que puede medirse, por ejemplo, en un acero ferrítico al desgasificar bajo un flujo de nitrógeno seco puro a una temperatura de 200 °C, por ejemplo. Sin embargo, como la difusión de hidrógeno en el acero austenítico es mucho menor que en un acero ferrítico, la distinción entre hidrógeno difusible y atrapado no es tan obvia para obtenerla experimentalmente. Además, los inventores han experimentado que medir el hidrógeno total, es decir, el hidrógeno difusible más atrapado, proporciona correlaciones más fiables con la fractura retardada que si solo se midiera el hidrógeno difusible con las técnicas actuales. La medición de $H_{m\acute{a}x}$ es la siguiente: una muestra se corta a un tamaño suficiente para proporcionar un peso de al menos 1 g. Después de limpiar y secar para evitar cualquier contaminación que pueda conducir a valores erróneos, la muestra se calienta a una temperatura suficientemente alta para fundirla dentro de una cámara sometida a un flujo de nitrógeno puro. Una celda mide la conductibilidad térmica del gas y detecta la proporción de hidrógeno. Esto corresponde a un procedimiento habitual para la medición de hidrógeno.

[0055] Esta medición de hidrógeno se realiza en al menos 5 muestras distintas: el valor $H_{m\acute{a}x}$ no designa el valor medio H obtenido de estas mediciones distintas, sino el valor máximo de todas las mediciones de hidrógeno individuales. Los inventores han mostrado una fuerte correlación entre la relación $H_{m\acute{a}x}/X_p$ y la resistencia al agrietamiento por hidrógeno, mientras que la correlación con la relación H/X_p no fue tan satisfactoria. Además, los inventores han descubierto que un tamaño medio de precipitado excesivo reduce la eficacia de la captura. La expresión «tamaño medio del precipitado» significa aquí el tamaño que se puede medir, por ejemplo, utilizando réplicas de extracción, seguido de observaciones de microscopio electrónico de transmisión: se miden el diámetro (en el caso de precipitados esféricos o casi esféricos) o la longitud más larga (en el caso de precipitados de forma irregular) de cada precipitado y a continuación se genera un histograma de distribución de tamaños para estos precipitados, a partir del cual se calcula la media d contando un número estadísticamente representativo de partículas, por ejemplo, más de 400. Por encima de un tamaño medio d de 20 nanómetros, la efectividad del atrapamiento de hidrógeno disminuye debido al área interfacial reducida entre los precipitados y la matriz. Para una cantidad dada de precipitado, un tamaño medio de precipitado superior a 20 nanómetros también reduce la densidad de los precipitados que están presentes, lo que aumenta excesivamente la distancia entre los sitios de captura. El área interfacial para la captura de hidrógeno también se reduce.

[0056] Sin embargo, cuando el tamaño medio de partícula d es inferior a 7 nanómetros, los precipitados tenderán a formarse para ser coherentes con la matriz, lo que reduce la capacidad de captura. La dificultad de controlar estos precipitados muy finos también aumenta. Este valor medio puede incluir la presencia de numerosos precipitados muy finos, que tienen un tamaño del orden de un nanómetro.

[0057] Los inventores también han descubierto que los precipitados están ubicados ventajosamente en posiciones intragranulares para reducir la sensibilidad al agrietamiento retardado. Esto se debe a que, cuando al menos el 75 % de la población de precipitados se encuentra en posición intragranular, el hidrógeno que posiblemente

esté presente se distribuye de manera más uniforme sin acumulación en los límites de grano austeníticos que son sitios potenciales de fragilidad.

[0058] En el caso de tiras o láminas de acero de la composición anterior recubiertas con un recubrimiento de zinc o aleación de zinc-Y, en el que el elemento Y es uno o más de entre Ni, Cr y Mg, pero no Fe o Mn, ya sea en una o ambas caras de las tiras o láminas, en las que el espesor del recubrimiento es menor o igual a 50 micrómetros, los inventores han demostrado que se obtuvo una excelente resistencia al agrietamiento retardado cuando este recubrimiento incluye una capa aleada particular con un espesor mínimo de 1 micrómetro: esta capa rica en hierro (que significa al menos un 6 % de hierro en peso en la capa) y rica en manganeso (que significa al menos un 1,7 % de Mn en peso en la capa) se encuentra en la interfaz entre el sustrato de acero y la capa de zinc o aleación de zinc-Y.

[0059] Se obtiene una resistencia mejorada al agrietamiento retrasado cuando el grosor de esta capa de aleación es superior a 4 micrómetros, y óptima cuando el grosor es superior a 7 micrómetros. No se fija un límite superior ya que la totalidad de la capa puede estar compuesta por la capa de aleación para una resistencia mejorada al agrietamiento retardado. Sin limitarse a una teoría, se cree que la formación de esta capa de aleación mejora la homogeneización del reparto de hidrógeno y suaviza el pico de hidrógeno que puede estar presente en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato, como se explicará más adelante.

[0060] El procedimiento de fabricación según la invención se lleva a cabo de la siguiente manera: un acero se funde con la siguiente composición: $0,35 \% \leq C \leq 1,05 \%$, $15 \% \leq Mn \leq 26 \%$, $Si \leq 3 \%$, $Al \leq 0,050 \%$, $S \leq 0,030 \%$, $P \leq 0,080 \%$, $N \leq 0,1 \%$, al menos un elemento metálico X elegido entre vanadio, titanio, niobio, molibdeno, cromo: $0,050 \% \leq V \leq 0,50 \%$, $0,040 \% \leq Ti \leq 0,50 \%$, $0,070 \% \leq Nb \leq 0,50 \%$, $0,14 \% \leq Mo \leq 2 \%$, $0,070 \% \leq Cr \leq 2 \%$, y opcionalmente, uno o varios elementos elegidos de entre: $0,0005 \% \leq B \leq 0,010 \%$, $Ni \leq 2 \%$, $Cu \leq 5 \%$, el resto consiste en hierro e impurezas inevitables inherentes a la fundición, incluido el hidrógeno. Después de la fundición, el acero se moldea en forma de semiproducto, por ejemplo, una losa. Opcionalmente, este semiproducto puede tratarse térmicamente a una temperatura entre 900 y 1000 °C, durante un tiempo comprendido entre 5 y 20 días.

[0061] Este tratamiento térmico permite obtener un nivel muy bajo de hidrógeno y una resistencia mejorada al agrietamiento retardado del producto final.

[0062] El semiproducto de acero se recalienta, se chapa en caliente y se enrolla para obtener una tira o lámina con un espesor que varía, por ejemplo, de 2 a 5-10 mm. Esta tira u lámina puede ser opcionalmente chapada en frío hasta un espesor que varía de 0,2 mm a unos pocos milímetros y recocida, concretamente por recocido continuo, para obtener recristalización.

[0063] La temperatura de recalentamiento antes del chapado en caliente, la temperatura de laminado final, la temperatura de enrollado y, en el caso de una lámina chapada en frío, la temperatura de recocido, se elegirá para obtener una precipitación de la siguiente cantidad X_p de elemento metálico bajo la forma de carburos, nitruros o carbonitruros: $0,030 \% \leq V_p \leq 0,40 \%$, $0,030 \% \leq Ti_p \leq 0,50 \%$, $0,040 \% \leq Nb_p \leq 0,40 \%$, $0,14 \% \leq Mo_p \leq 0,44 \%$, $0,070 \% \leq Cr_p \leq 0,6 \%$.

[0064] En particular, para las tiras chapadas en caliente, la temperatura de enrollado se elegirá en el intervalo donde la cinética de precipitación de X_p es máxima en condiciones de retención isotérmica. Se obtiene una precipitación adecuada cuando el recalentamiento del semiproducto está entre 1100 y 1300 °C, cuando la temperatura final de chapado es de 890 °C o más y cuando la temperatura de enrollado es inferior a 580 °C.

[0065] Cuando el producto final es una tira chapada en frío, la temperatura de recalentamiento antes del chapado en caliente, la temperatura de laminado final y la temperatura de enrollado se elegirán para minimizar la cantidad de precipitación en la bobina caliente, lo que facilita el chapado en frío. La temperatura de recocido continuo para la recristalización se elige entonces para maximizar la precipitación de X_p . Los parámetros anteriores se elegirán más particularmente para obtener el siguiente intervalo preferido para la cantidad de precipitación: X_p : $0,070 \% \leq V_p \leq 0,140 \%$, $0,060 \% \leq Ti_p \leq 0,110 \%$, $0,090 \% \leq Nb_p \leq 0,200 \%$, $0,20 \% \leq Mo_p \leq 0,35 \%$, $0,070 \% \leq Cr_p \leq 0,6 \%$.

[0066] La tira o lámina, ya sea en el estado chapado en caliente, o en el estado caliente y posteriormente chapado en frío, o en el estado chapado en caliente y posteriormente chapado en frío y recocido (los pasos de chapado en frío y recocido finalmente se realizan más de una vez), se sumerge posteriormente a una temperatura θ comprendida entre 250 y 900 °C durante un tiempo t de al menos 15 segundos para que el contenido de hidrógeno H_{max} de la lámina después del

$$1000 \frac{H_{max}}{X_p} \leq 3.3$$

remojo y la cantidad X_p , en peso, satisfagan:

[0067] Como se mencionó anteriormente, H_{max} designa el valor máximo que se mide a partir de al menos 5 mediciones de hidrógeno distintas.

[0068] Este tratamiento de remojo se puede realizar una o varias veces en el ciclo de fabricación, siempre que la

condición: $1000 \frac{H_{max}}{X_P} \leq 3.3$ se respete al final de cada uno de estos tratamientos de remojo.

[0069] Para una temperatura de remojo θ por debajo de 250 °C o para un tiempo por debajo de 15 segundos, no se observa mejoría en la resistencia al agrietamiento retardado. Por encima de 900 °C, el crecimiento de los granos es rápido y produce un efecto perjudicial sobre el límite elástico.

[0070] Cuando la combinación (θ, t) es tal que $1000 \frac{H_{max}}{X_P} \leq 3.3$ la resistencia al agrietamiento retardado

mejora mucho. Cuando la combinación (θ, t) es tal que $1000 \frac{H_{max}}{X_P} \leq 2.5$, la resistencia al agrietamiento retardado es extremadamente alta.

[0071] En el caso en que la lámina de acero que tiene la composición anterior está recubierta con zinc o aleación de zinc-Y, los inventores han descubierto que se obtiene una mejora de la resistencia al agrietamiento retardado cuando los parámetros (θ, t) para el tratamiento de remojo son tales que: $\theta \ln(t)^{2200}$, en los que θ se da en °Celsius y t en segundos.

[0072] Contrariamente a la técnica anterior, este tratamiento de remojo se realiza en la lámina de acero recubierta con Zn o aleación de Zn-Y, en la que el sustrato de acero tiene una estructura austenítica. Además, el tratamiento de remojo en productos recubiertos con Zn o aleación de Zn-Y se realiza convencionalmente a baja temperatura para evitar la formación de una capa de aleación con hierro en la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento de Zn o aleación de Zn-Y. Se cree que esta capa obstaculiza la eliminación de hidrógeno del sustrato martensítico. Los inventores han descubierto que la presencia de una capa de aleación de este tipo era de hecho beneficiosa para la resistencia del sustrato austenítico presente al agrietamiento retrasado, ya que puede actuar como una barrera para la difusión de hidrógeno desde la capa superior de Zn o aleación de Zn-Y hacia el sustrato austenítico presente. Por lo tanto, las condiciones de remojo expuestas anteriormente controlan la formación de una capa de aleación en la interfaz del sustrato y la cantidad de desgasificación de hidrógeno del sustrato y el recubrimiento.

[0073] Se obtiene una mayor resistencia al agrietamiento retardado cuando: $\theta(^{\circ}\text{C})\ln(t(s)) \geq 2450$, observándose una resistencia extremadamente alta cuando: $\theta(^{\circ}\text{C})\ln(t(s)) \geq 2750$. Estas condiciones particulares de remojo están asociadas con la formación de la capa rica en hierro y manganeso en la interfaz entre el sustrato de acero y la capa de zinc o zinc-Y mencionada anteriormente. Según estas tres condiciones de remojo $(\theta(^{\circ}\text{C})\ln(t(s)) \geq 2200, 2450$ o 2750 , se forman capas ricas en Fe y Mn con espesores mínimos de 1 micrómetro, 4 micrómetros y 7 micrómetros respectivamente.

[0074] El tratamiento de remojo para láminas desnudas o recubiertas se realiza con las siguientes características:

- atmósfera seca durante el remojo, con un punto de rocío inferior a -30 °C,
- fracción más baja de hidrógeno, utilizando una atmósfera de nitrógeno puro o argón para mejorar la fuerza impulsora de la desgasificación de H del material,
- circulación dinámica de una atmósfera regenerada por oposición a una atmósfera estática y estancada que puede enriquecerse en hidrógeno del material durante el tratamiento y limitar así la eficiencia de desgasificación.

[0075] Como el tratamiento de remojo no tiene como objetivo obtener la recristalización, es ventajoso limitar la temperatura θ por debajo de la temperatura de recristalización TR del acero.

[0076] Sin estar obligado por una teoría, se cree que el remojo en las condiciones particulares de la invención tiene los efectos siguientes en una lámina recubierta:

- Desgasificación de hidrógeno del recubrimiento y la interfaz entre el sustrato austenítico y el recubrimiento.
- Homogeneización de la distribución de hidrógeno a través del espesor de la lámina.
- Activación de la captura de hidrógeno en el sustrato austenítico presente en los precipitados metálicos particulares mencionados anteriormente.
- Formación de una capa de aleación de Zn enriquecida en Fe y Mn, que actúa como una barrera contra el hidrógeno que puede provenir del revestimiento de Zn o aleación de Zn-Y restante, o de un procesamiento posterior.

[0077] El tratamiento de remojo puede realizarse mediante distintos procedimientos, como por ejemplo, recocido continuo, recocido discontinuo o recocido por calentamiento por inducción. Según una realización preferida,

el tratamiento de remojo puede realizarse mediante recocido discontinuo, es decir, cuando las láminas de acero, generalmente en forma de bobinas, son estáticas con respecto al horno de recocido.

[0078] Según una realización particular, este tratamiento de remojo puede realizarse ventajosamente mediante recocido en espiral abierto: Esto se refiere a la técnica en la que la lámina de acero se enrolla con separaciones entre cada envoltura sucesiva de la bobina. Como consecuencia, las separaciones permiten una circulación e intercambios de gas más fáciles. La separación de la bobina permite que el gas circule entre las láminas durante el recocido y una desgasificación más fácil del recubrimiento. Según otra realización particular, el tratamiento de remojo se puede realizar mediante láminas o piezas de calentamiento por inducción: como las composiciones de acero anteriores son magnéticas, el calentamiento por inducción se puede realizar ventajosamente con inductores de flujo transversales: las bobinas de inducción se colocan en uno o ambos lados de la lámina o parte para calentar. Las líneas del campo magnético son perpendiculares a la dirección longitudinal y al desplazamiento relativo. Se obtiene una ventaja particular de este modo de calentamiento, ya que las láminas o piezas son delgadas y se calientan de manera eficiente y uniforme con inductores de flujo transversal.

[0079] Según otra realización particular, el remojo en las condiciones de la invención se puede realizar en una parte que se ha sacado de una lámina y a continuación se ha formado en frío, por ejemplo mediante estampado. De esta manera, el tratamiento térmico no solo produce desgasificación de hidrógeno y la formación de una capa de aleación interfacial en el caso del acero recubierto, sino que también reduce eficientemente las tensiones residuales que se introducen durante la formación en frío de la pieza.

[0080] Alternativamente, en el caso de láminas de Zn o aleación de Zn-Y, una delgada capa metálica intermedia entre el revestimiento de Zn o aleación de Zn-Y y el sustrato de acero también se puede usar para mejorar la resistencia al agrietamiento retrasado, siempre que el procedimiento utilizado para su deposición conduzca a una baja captación de hidrógeno. Esta delgada capa intermedia metálica actúa como una barrera contra el hidrógeno que puede provenir del recubrimiento de Zn o aleación de Zn-Y, o de un procesamiento posterior. El procedimiento de fabricación es el siguiente: la lámina desnuda de la composición anterior está recubierta con un recubrimiento metálico delgado cuyo grosor puede variar entre 0,1 y 1 micrómetro, por ejemplo. El metal de esta capa delgada puede ser Sn, Ni, Ti, Cu, W o Al, o aleaciones basadas en estos metales. Este recubrimiento puede realizarse mediante procedimientos tales como galvanoplastia o PVD, por ejemplo, las condiciones se adaptan para limitar la captación de hidrógeno. Posteriormente, el revestimiento de Zn o aleación de Zn-Y se realiza mediante galvanoplastia.

[0081] A modo de ejemplo no limitativo, los siguientes resultados mostrarán las características ventajosas que ofrece la invención.

Ejemplo:

[0082] Se elaboraron aceros con la composición dada en la tabla 1 a continuación. El acero D casi no tiene un elemento metálico «X» capaz de precipitar para atrapar más hidrógeno. Los aceros fueron fundidos y moldeados en forma de semiproductos. Estos se recalentaron a 1180 °C, se chaparon en caliente con una temperatura final de laminación de 950 °C hasta un espesor de entre 2,5 y 3,5 mm y se enrollaron adicionalmente a una temperatura inferior a 500 °C hasta un grosor de entre 1 y 1,5 mm. Las tiras se sometieron a tratamientos de recocido continuo. Algunas de las tiras se probaron en la condición no recubierta, otras (composiciones A y C) se recubrieron adicionalmente después del recocido continuo y se probaron en tal condición. Los detalles y resultados en las condiciones no recubiertas o recubiertas se expondrán a continuación.

Tabla 1: Composiciones de acero expresadas en porcentaje por peso

Acero	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Al (%)	S (%)	P (%)	N (%)	V (%)	Mo (%)	Ni (%)	Cu (%)
A	0,627	21,96	0,193	<0,040	<0,005	0,023	0,011	0,210	-	0,044	0,014
B	0,593	21,92	0,232	<0,040	<0,005	0,023	0,011	0,202	0,010	0,071	0,039
C	0,604	22,06	0,199	<0,040	<0,005	0,022	0,010	0,231	0,011	0,058	0,029
D	0,574	22,57	0,198	<0,040	<0,005	0,017	0,009	0,005	0,004	0,034	0,011

50 Tiras o láminas sin recubrimiento:

[0083] Todas las láminas chapadas en frío fueron recocidas continuamente a una temperatura de remojo entre 740 °C y 810 °C para obtener una recristalización completa de la microestructura austenítica. El tratamiento incluyó calentamiento con una velocidad de calentamiento de 3 °C/s, enfriamiento a una velocidad de 25 °C/s. En algunos casos, algunas láminas chapadas en frío de la misma composición fueron recocidas con distintas condiciones. Las referencias A1, A2, A3 ... designan, por ejemplo, láminas de la composición A recocidas en las condiciones 1, 2, 3 ... Para dos láminas, denominadas A5 y C2, se realizó un remojo adicional por recocido por lotes en las hojas chapadas

en frío y recocidas continuamente. Las distintas temperaturas (θ) y el tiempo (t) de los tratamientos se muestran en la tabla 2. Mediante el uso de distintas condiciones de tratamiento, a saber, el punto de rocío o el contenido de hidrógeno en el gas de la atmósfera de recocido, el contenido de hidrógeno se varió: la tabla 2 muestra el contenido de hidrógeno $H_{m\acute{a}x}$ y la cantidad de precipitados X_p , aquí bajo la forma de carbonitruros de vanadio, que fueron medidos en las 5 láminas después del remojo. Todos los tratamientos (recocido continuo o discontinuo) se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno puro o argón con un punto de rocío inferior a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. La cantidad de X_p se determinó en las diversas láminas mediante disolución química selectiva seguida del procedimiento de análisis ICP-OES (espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente). $H_{m\acute{a}x}$ se midió según el procedimiento explicado anteriormente utilizando cinco muestras. Otras características de los precipitados, como el tamaño medio y su localización con respecto a los límites de grano, se midieron sobre la base de réplicas de extracción observadas mediante microscopía 10 electrónica de transmisión.

Tabla 2: Condiciones de remojo en láminas de acero sin recubrimiento y características de hidrógeno y precipitados. Los valores subrayados están fuera de las condiciones de la invención.

Lámina	θ ($^\circ\text{C}$)	t (s)	$H_{m\acute{a}x}$ (%)	X_p (%)	$1000 \frac{H_{max}}{X_p}$	Precipitados X_p con tamaño d (μ, m) comprendido entre 7 y 20 nm	Localización de >75 % de precipitados X_p en posición intragranular
A4 (invención)	780	120	0,00022	0,150	1,46	(+)	(+)
A5 (invención)	320	259 200	0,00026	0,150	1,73	(+)	(+)
A1 (invención)	787	174	0,00026	0,127	2,06	(+)	(+)
C2 (invención)	320	259 200	0,00031	0,141	2,19	(+)	(+)
A2 (invención)	800	180	0,00029	0,128	2,28	(+)	(+)
C1 (invención)	800	180	0,00040	0,144	2,76	(+)	(+)
B (invención)	800	180	0,00036	0,114	3,16	(+)	(+)
A3 (referencia)	808	188	0,00047	0,119	3,91	(+)	(+)
D (referencia)	740	120	0,00023	<0,005	>46	(•)	(•)

(+) = Satisfactorio (•) = Insatisfactorio

15

[0084] La tabla 3 muestra las propiedades mecánicas, la resistencia a la tracción máxima (UTS) y la elongación de fractura A obtenida en estas condiciones. Además, se cortaron piezas en bruto circulares de 135 mm de diámetro de las láminas. A continuación, estos espacios en blanco se estiraron completamente para obtener copas de fondo plano (ensayo de embutición) utilizando un punzón de 75 mm de diámetro. Después de la formación, la recuperación 20 elástica de la copa aumenta su diámetro a 83 mm. De esta manera, el factor β que caracteriza la intensidad de la prueba (es decir, la relación entre el diámetro inicial en blanco y el diámetro del punzón) fue de 1,8. Las copas se deforman en el modo de embutición profunda, que produce tensiones de tracción residuales localmente elevadas, especialmente en el borde de la copa. Como fuente suplementaria de tensiones, las copas se sometieron a una compresión elástica que redujo su diámetro a 75 mm. Estas pruebas de condiciones son intensas ya que el estrés principal 25 primario está en el orden de magnitud de la tensión de fractura. La presencia final de microgrietas se comprobó en esta prueba, ya fuese inmediatamente después de la formación o después de esperar 3 meses, lo que caracterizó cualquier sensibilidad al agrietamiento retardado. Para obtener condiciones de prueba aún más intensas, en algunas muestras también se realizó una prueba con una deformación plástica que reduce el diámetro a 70 mm. Los resultados de las observaciones se dan en la Tabla 3.

Tabla 3: Propiedades mecánicas y resistencia al agrietamiento retardado en láminas de acero sin recubrimiento.

	Lámina	$1000 \frac{H_{max}}{X_P}$	UTS (MPa)	A (%)	Resistencia al agrietamiento retardado (condiciones de prueba intensas)
Invencción	A4	1,46	1150	51	(+)
	A5	1,73	1155	50	(+)
	A1	2,06	1147	50	(+)
	C2	2,19	1150	53	(+)
	A2	2,28	1136	56	(+)
	C1	2,76	1150	51	(+)
	B	3,16	1132	54	(+)
Referencia	A3	3,91	1137	53	(•)
	D	>46	1056	60	(•)
	A4	1,46	1150	51	(+)

(+): Resultado satisfactorio (•): Resultado insatisfactorio. Los valores subrayados están fuera de las condiciones de la invención.

[0085] Cuando $1000 \frac{H_{max}}{X_P}$ excede 3,3, es decir, para una combinación en la que el contenido máximo de hidrógeno es demasiado alto y la cantidad de precipitados es demasiado baja, el riesgo de fractura retardada aumenta ya que algunas muestras muestran microgrietas en las condiciones de la prueba intensa, en la que la compresión a 75 mm provoca esfuerzo elástico.

[0086] Cuando $1000 \frac{H_{max}}{X_P}$ es inferior a 2,5, es decir, para una combinación donde el contenido máximo de hidrógeno es bastante bajo y la cantidad de precipitados es alta, la resistencia a la fractura retardada es excelente incluso en las condiciones de la prueba extremadamente intensa (compresión plástica de la copa a 70 mm).

Láminas recubiertas:

[0087] Como se mencionó anteriormente, las láminas de acero con las composiciones A y C se han chapado en frío, a continuación se han recocido continuamente a 800 °C durante 180 segundos y a continuación se han recubierto con Zn, 7,5 micrómetros en cada cara, mediante galvanoplastia en un baño de ZnSO₄. Las láminas se remojaron adicionalmente mediante recocido discontinuo en atmósfera de argón con un punto de rocío de -40 °C con distintas condiciones de temperatura (θ) y tiempo (t) mostradas en la tabla 4. Para todas las condiciones, UTS fue superior a 1100 MPa y el alargamiento superior al 50 %. La sensibilidad al agrietamiento retardado se evaluó en copas de embutición profunda. La tasa de estiramiento (diámetro inicial en blanco/diámetro final de la copa) de las copas fue de 1,8. A continuación, las copas se sometieron a dos niveles de tensión: compresión del borde de la copa en un tornillo de modo que el diámetro se redujera de 82 mm a 75 mm en la dirección perpendicular a las mordazas del tornillo (condición de prueba intensa) o 70 mm (condición de prueba extremadamente intensa). Además, se realizó una espectrometría de emisión óptica de descarga incandescente (GDOES) para evaluar la distribución de elementos en el recubrimiento y en el sustrato de acero.

Tabla 4: Resistencia al agrietamiento retardado de láminas de acero recubiertas

	Lámina	H _{máx} (%)	X _p (%)	$1000 \frac{H_{max}}{X_P}$	θ (°C)	t(h)	θ (°C.) Ln (t (s))	Espesor de la capa de aleación (μ,m)	Resistencia al agrietamiento retardado (condiciones de prueba intensas)
Invencción	C1'	0,00035	0,141	2,48	350	48	4221	8	(+)
	A7'	0,00019	0,127	1,50	300	8	3080	7,5	(+)

(continuación)

	A6'	0,00037	0,127	2,91	300	1	2457	5,3	(+)
	A5'	0,00040	0,127	3,15	250	8	2567	4,5	(+)
	A4'	0,00041	0,127	3,22	250	1	2047	1	(+)
Referencia	A3'	0,00043	0,127	3,38	200	24	2273	0,9	(•)
	A2'	0,00047	0,127	3,7	200	8	2054	0	(•)
	A1'	0,00066	0,127	5,19	200	1	1638	0	(•)
(+): Resultado satisfactorio (•): Resultado insatisfactorio: los valores subrayados están fuera de las condiciones de la invención.									

5 **[0088]** Las láminas en las condiciones A1' a A3' muestran un grosor insuficiente de la capa aleada. La temperatura de remojo es demasiado baja en estas condiciones. La figura 1 muestra el ejemplo de la lámina A1' empapada a 200 °C durante 1 h. Ninguna capa de aleación está presente en tales condiciones. La figura 2 muestra el reparto de Fe, Mn, Zn, H medido por GDOES cerca de la superficie. Una alta intensidad en la figura 2 revela la presencia de un elemento dado dentro del recubrimiento o el sustrato. La concentración de hidrógeno se localiza principalmente en el recubrimiento con un pico de concentración significativo. Si bien la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato es realmente muy nítida, debe observarse que la técnica GDOES tiende a manchar artificialmente esta interfaz, debido a la emisión no deseada alrededor del cráter de erosión.

10 **[0089]** Las muestras con capas aleadas más gruesas que 4 micrómetros tratadas en la condición: $\theta(^{\circ}\text{C})\text{Ln}(t(s)) \geq 2450$ muestran resultados superiores para condiciones de prueba extremadamente intensas. Por ejemplo, la figura 3 ilustra el ejemplo de la lámina A1' remojada a 300 °C durante 1 h. El grosor de la capa de aleación, rica en hierro y manganeso, es superior a 5 micrómetros. La distribución de hidrógeno, medida por GDOES e ilustrada en la figura 4, es más uniforme en el recubrimiento y el sustrato, lo que evita una gran acumulación de hidrógeno. Muestras con una capa de aleación más gruesa que 7 micrómetros, tratadas en la condición: $\theta(^{\circ}\text{C})\text{Ln}(t(s)) \geq 2750$ muestran una distribución homogénea de hidrógeno en la capa de recubrimiento y en el sustrato.

20 **[0090]** Por lo tanto, como la presencia de la capa de aleación cuyo grosor es superior a 1 micrómetro es fácil de evaluar mediante observación metalográfica, la invención es un medio conveniente para proporcionar una lámina de acero recubierta resistente al agrietamiento retardado.

25 **[0091]** Las láminas de acero según la invención tienen un UTS superior a 900 MPa y un alargamiento de fractura superior al 50 %, condiciones que son particularmente adecuadas para la formación en frío y la absorción de energía.

30 **[0092]** Las láminas laminadas en caliente o en frío según la invención se usan ventajosamente en la industria automotriz en forma de piezas estructurales, elementos de refuerzo o piezas externas que, debido a su alta resistencia y ductilidad, reducen eficazmente el peso de los vehículos mientras aumentan la seguridad en caso de impacto.

REIVINDICACIONES

1. Lámina de acero recubierta, que comprende un acero base con una composición que comprende, en peso
- 5
- 0,35 % \leq C \leq 1,05 %
 15 % \leq Mn \leq 26 %
 Si \leq 3 %
 Al \leq 0,050 %,
 10 S \leq 0,030 %
 P \leq 0,080 %;
 N \leq 0,1 %,
- al menos un elemento X metálico elegido de entre vanadio, titanio, niobio, molibdeno, cromo
- 15
- 0,050 % \leq V \leq 0,50 %,
 0,040 % \leq Ti \leq 0,50 %;
 0,070 % \leq Nb \leq 0,50 %;
 0,14 % \leq Mo \leq 2 %;
 20 0,070 % \leq Cr \leq 2 %;
- y opcionalmente uno o varios elementos elegidos de entre
- 25
- 0,0005 % \leq B \leq 0,010 %
 Ni \leq 2 %;
 Cu = 5 %;
- en la que el resto es hierro e impurezas inevitables inherentes a la fabricación, la cantidad X_p de dicho al menos un elemento metálico en forma de carburos, nitruros o carbonitruros es, en peso:
- 30
- 0,030 % \leq V_p \leq 0,40 %;
 0,030 % \leq Ti_p \leq 0,50 %;
 0,040 % \leq Nb_p \leq 0,40 %;
 0,14 % \leq Mo_p \leq 0,44 %;
 35 0,070 % \leq Cr_p \leq 0,6 %
- el acero base que tiene un recubrimiento de zinc o aleación de zinc-Y, en el que el elemento Y es uno o más de entre Ni, Cr, Mg pero no Fe o Mn, sobre el acero base, el espesor de dicho recubrimiento es menor o igual a 50 micrómetros, en el que el recubrimiento comprende, en la interfaz con dicho acero base, una capa de aleación de Zn rica en hierro y manganeso, en el que el espesor de dicha capa de aleación es mayor o igual a 1 micrómetro.
- 40
2. Lámina de acero revestida según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el espesor de dicha capa aleada es mayor o igual a 4 micrómetros.
3. Lámina de acero revestida según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el espesor de dicha capa aleada es mayor o igual a 7 micrómetros.
- 45
4. Lámina de acero revestida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** dicha composición comprende, en peso
 0,35 % \leq C \leq 0,50 %.
- 50
5. Lámina de acero revestida según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** dicha composición comprende, en peso 0,50 % < C \leq 0,70 %.
6. Lámina de acero revestida según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** dicha composición
 55 comprende, en peso 0,70 % < C \leq 1,05 %.
7. Lámina de acero revestida según la reivindicación 4 o 5, **caracterizada porque** dicha composición comprende, en peso, 17 % \leq Mn \leq 24 %.
- 60
8. Lámina de acero revestida según la reivindicación 6, **caracterizada porque** dicha composición comprende, en peso, 16 % \leq Mn \leq 19 %.
9. Lámina de acero revestida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** dicha
 65 composición comprende 0,070 % \leq V \leq 0,40 %, en la que V_p de vanadio bajo la forma de carburos precipitados, nitruros, carbonitruros es 0,070 % \leq V_p \leq 0,140 %.

10. Lámina de acero revestida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** dicha composición comprende $0,060 \% \leq Ti_p \leq 0,40 \%$, en la que Ti_p de titanio en forma de carburos precipitados, nitruros, carbonitruros, es $0,060 \% \leq Ti_p \leq 0,110 \%$.
- 5 11. Lámina de acero revestida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** dicha composición comprende $0,090 \% \leq Nb \leq 0,40 \%$, en la que Nb_p de niobio en forma de carburos precipitados, nitruros, carbonitruros, es $0,090 \% \leq Nb_p \leq 0,200 \%$.
- 10 12. Lámina de acero revestida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** dicha composición comprende $0,20 \% \leq Mo \leq 1,8 \%$, en la que Mo_p de molibdeno en forma de carburos es $0,20 \% \leq Mo_p \leq 0,35 \%$.
13. Lámina de acero revestida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** el tamaño medio d de dichos carburos, nitruros, carbonitruros está comprendido entre 7 y 20 nanómetros.
- 15 14. Lámina de acero revestida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada porque** al menos el 75 % de la población de dichos carburos, nitruros, carbonitruros, se encuentra en posición intragranular.
- 20 15. Procedimiento de fabricación de una lámina de acero recubierta que ofrece una resistencia excelente y resistente al agrietamiento retardado, que comprende los pasos de:
suministrar una lámina de acero recubierta de Zn o aleación de Zn-Y, en la que el elemento Y es uno o más de entre Ni, Cr, Mg, pero no Fe o Mn, en la que la composición de dicho acero es según la reivindicación 1,
- 25 - remojar dicha lámina bajo una atmósfera de nitrógeno puro o argón con un punto de rocío inferior a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ a una temperatura θ comprendida entre 250 y $900 \text{ }^\circ\text{C}$, durante un tiempo t , en la que dicha temperatura y tiempo satisfacen: $\theta(^\circ\text{C})\text{Ln}(t(\text{s})) \geq 2200$.
16. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 15, **caracterizado porque** la lámina de acero revestida es una lámina de acero revestida chapada en caliente, y porque el paso de suministrar la lámina de acero revestida con Zn o aleación de Zn-Y comprende los pasos de:
- 30 - suministrar una composición de acero, en la que dicha composición es según la reivindicación 1,
- fundir un semiproducto a partir de dicha composición de acero
- 35 - calentar dicho semiproducto a una temperatura entre 1100 y $1300 \text{ }^\circ\text{C}$
- chapar en caliente el semiproducto con una temperatura de chapado de $890 \text{ }^\circ\text{C}$ o superior para obtener una lámina
- enrollar dicha lámina a una temperatura inferior a $580 \text{ }^\circ\text{C}$
- recubrir dicha lámina con el recubrimiento de Zn o aleación Zn-Y.
- 40 17. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 15, **caracterizado porque** la lámina de acero revestida es una lámina de acero revestida chapada en frío, y el paso de suministrar la lámina de acero revestida con Zn o aleación de Zn-Y comprende las etapas de:
- 45 - suministrar una composición de acero, en la que dicha composición es según la reivindicación 1,
- fundir un semiproducto a partir de dicha composición de acero
- calentar dicho semiproducto a una temperatura entre 1100 y $1300 \text{ }^\circ\text{C}$
- chapar en caliente dicho semiproducto con una temperatura de chapado de $890 \text{ }^\circ\text{C}$ o superior para obtener una lámina
- 50 - enrollar dicha lámina a una temperatura inferior a $580 \text{ }^\circ\text{C}$
- realizar al menos un chapado en frío de dicha lámina
- realizar al menos un tratamiento de recocido de dicha lámina, en el que dicho tratamiento comprende una velocidad de calentamiento V_h de entre 2 y $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$, a una temperatura T_s de entre 700 y $870 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo entre 30 y 180 segundos y una velocidad de enfriamiento de entre 10 y $50 \text{ }^\circ\text{C/s}$
- 55 - recubrir dicha lámina con el recubrimiento de Zn o Zn-Y.
18. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, **caracterizado porque** $\theta(^\circ\text{C})\text{Ln}(t(\text{s})) \geq 2450$.
- 60 19. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, **caracterizado porque** $\theta(^\circ\text{C})\text{Ln}(t(\text{s})) \geq 2750$.
20. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, **caracterizado porque** la temperatura de remojo θ está por debajo de la temperatura de recristalización.
- 65

ES 2 757 815 T3

21. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, **caracterizado porque** dicho remojo se realiza mediante recocido continuo.
22. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, **caracterizado porque** dicho remojo se realiza mediante recocido por lotes.
23. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 22, donde dicho remojo se realiza mediante recocido en espiral abierto.
- 10 24. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, **caracterizado porque** dicho remojo se realiza mediante calentamiento por inducción.
25. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 24, **caracterizado porque** dicho remojo se realiza con un campo electromagnético transversal.
- 15 26. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 25, **caracterizado porque** dicha lámina de acero se conforma en frío para obtener una parte, y dicho remojo se realiza antes o después de la conformación en frío de dicha parte.
- 20 27. Uso de una lámina de acero revestida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, o fabricada por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 26, para la fabricación de partes estructurales, elementos de refuerzo o partes externas para la industria automotriz.

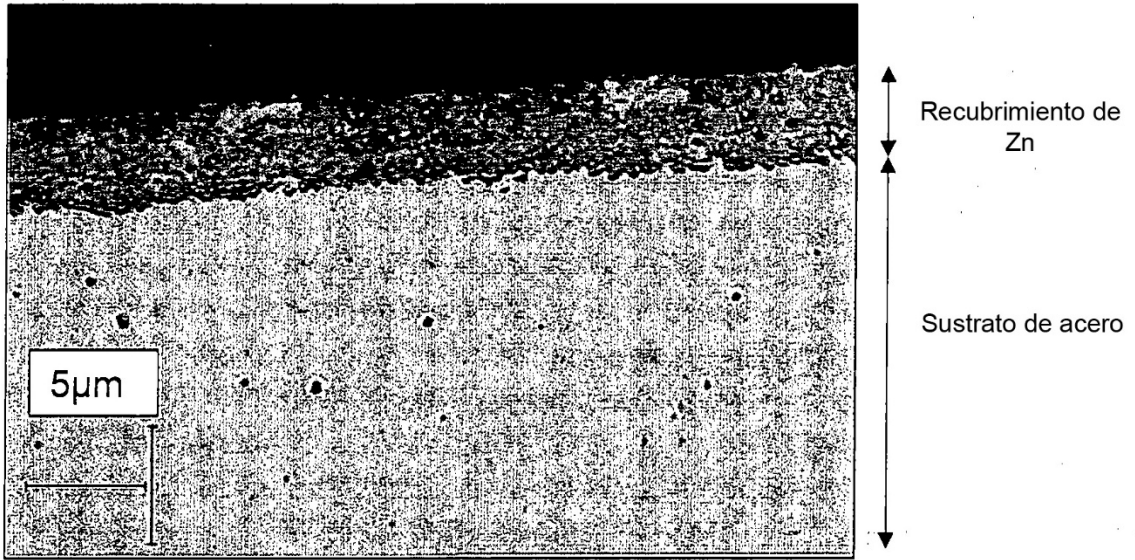


FIG.1

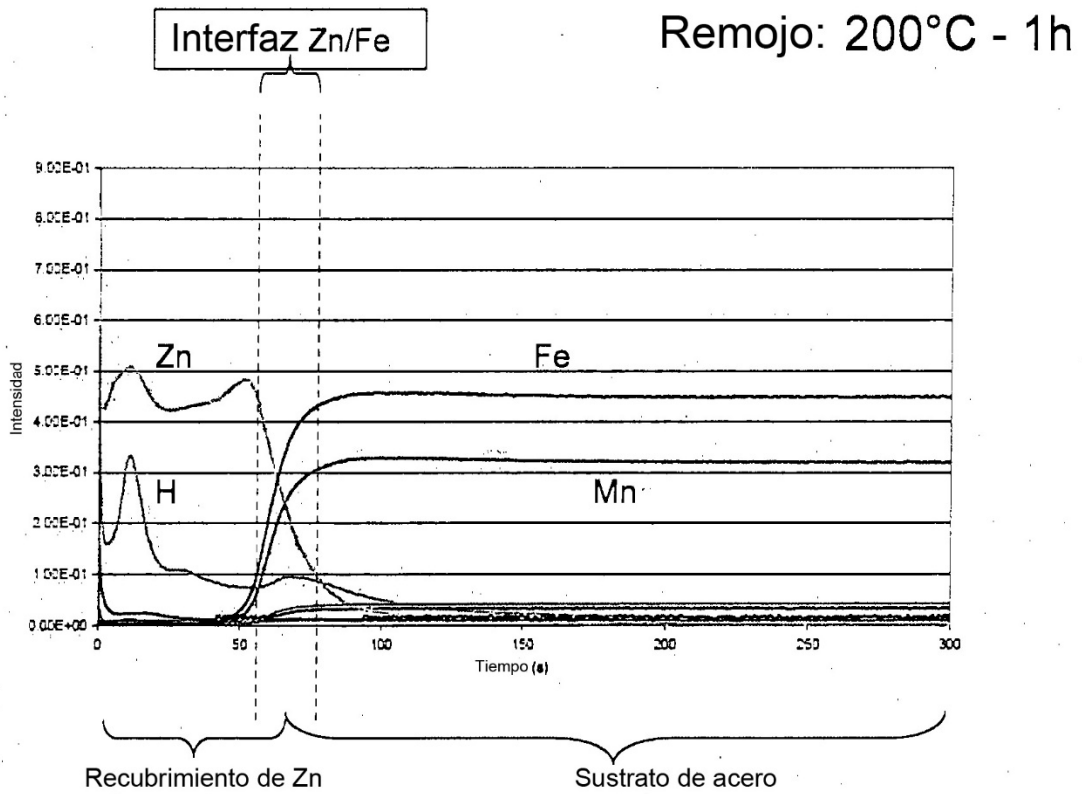


FIG. 2

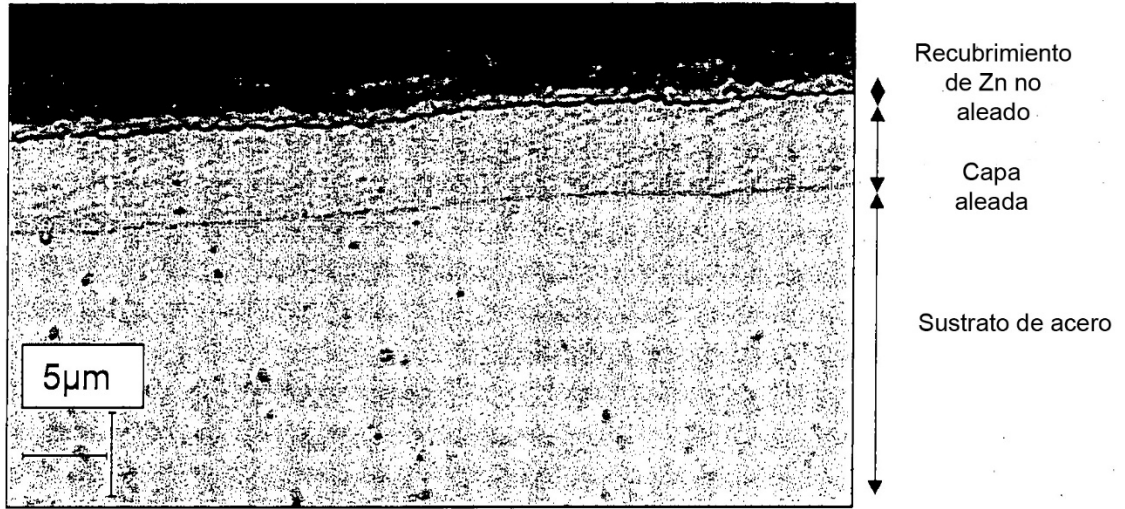


FIG.3

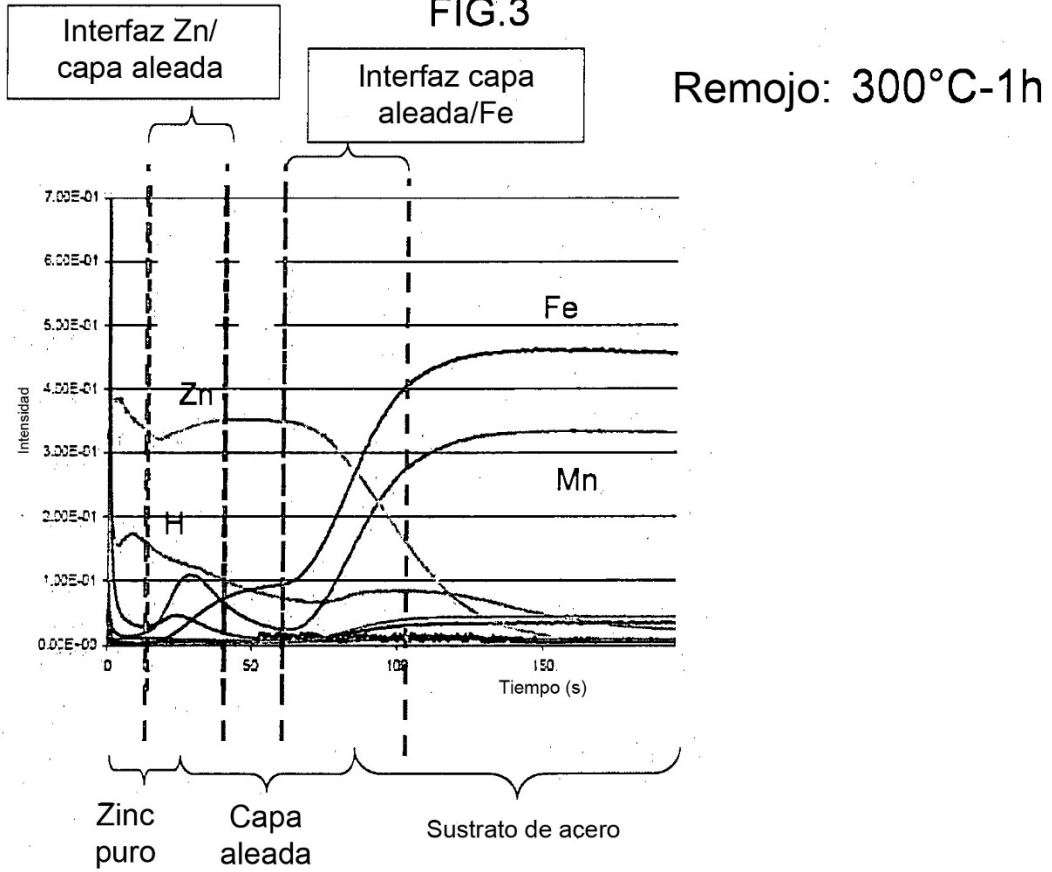


FIG.4