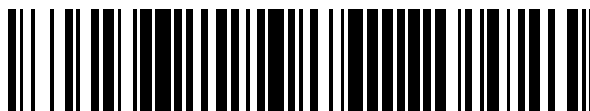


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 077**

51 Int. Cl.:

C23C 30/00 (2006.01)
C23C 28/02 (2006.01)
C21D 8/04 (2006.01)
C21D 1/673 (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01)
C23C 2/28 (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2017** **PCT/IB2017/000482**
87 Fecha y número de publicación internacional: **02.11.2017** **WO17187255**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2017** **E 17729537 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020** **EP 3449037**

54 Título: **Un procedimiento de endurecimiento por presión**

30 Prioridad:

29.04.2016 WO PCT/IB2016/000549

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2020

73 Titular/es:

ARCELORMITTAL (100.0%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU

72 Inventor/es:

GEORGES, CÉDRIC;
DUMINICA, FLORIN;
STUREL, THIERRY y
DRILLET, PASCAL

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 790 077 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

Un procedimiento de endurecimiento por presión

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de endurecimiento por presión que comprende la provisión de una chapa de acero al carbono revestida con un prerrevestimiento de barrera que inhibe la adsorción de hidrógeno y una pieza que tiene una excelente resistencia al agrietamiento retardado. La invención es particularmente adecuada para la fabricación de vehículos automotores.
- 10 **[0002]** Se sabe que ciertas aplicaciones, especialmente en el campo de la automoción, requieren que las estructuras metálicas se aligeren y fortalezcan aún más en caso de un impacto, y también una buena aptitud para la embutición. Para este fin, generalmente se usan aceros que tienen propiedades mecánicas mejoradas, formándose tal acero por estampación en frío y en caliente.
- 15 **[0003]** Sin embargo, se sabe que la sensibilidad al agrietamiento retardado aumenta con la resistencia mecánica, en particular después de ciertas operaciones de conformación en frío o de conformación en caliente, ya que es probable que permanezcan tensiones residuales altas después de la deformación. En combinación con el hidrógeno atómico posiblemente presente en la chapa de acero al carbono, es probable que estas tensiones resulten en agrietamiento retardado, es decir, agrietamiento que se produce un cierto tiempo después de la deformación en sí.
- 20 El hidrógeno puede acumularse progresivamente por difusión en los defectos de la red cristalina, tales como las interfaces de matriz/inclusión, límites de macla y límites de grano. Es en los últimos defectos donde el hidrógeno puede volverse dañino cuando alcanza una concentración crítica después de cierto tiempo. Este retraso resulta del campo de distribución de tensiones residuales y de la cinética de la difusión de hidrógeno, siendo bajo el coeficiente de difusión de hidrógeno a temperatura ambiente. Además, el hidrógeno localizado en los límites de grano debilita su
- 25 cohesión y favorece la aparición de grietas intergranulares retardadas.
- [0004]** Para superar este problema, generalmente se conoce la modificación de la composición del acero para evitar la adsorción de hidrógeno en el acero.
- 30 **[0005]** Por ejemplo, la solicitud de patente US2008035249 describe un acero TWIP que comprende al menos un elemento metálico elegido entre vanadio, titanio, niobio, cromo y molibdeno, donde $0,050 \% \leq V \leq 0,50 \%$; $0,040 \% \leq Ti \leq 0,50 \%$; $0,070 \% \leq Nb \leq 0,50 \%$; $0,070 \% \leq Cr \leq 2 \%$; $0,14 \% \leq Mo \leq 2 \%$ y, opcionalmente, uno o más elementos elegidos entre $0,0005 \% \leq B \leq 0,003 \%$; $Ni \leq 1 \%$ $Cu \leq 5 \%$, consistiendo el resto de la composición en hierro e impurezas inevitables que resultan de la fundición, siendo las cantidades de elementos metálicos en forma de
- 35 carburos, nitruros o carbonitruros precipitados: $0,030 \% \leq Vp \leq 0,150 \%$; $0,030 \% \leq Tip \leq 0,130 \%$; $0,040 \% \leq Nbp \leq 0,220 \%$; $0,070 \% \leq Crpv \leq 0,6 \%$; $0,14 \% \leq Mop \leq 0,44 \%$. En efecto, los inventores demostraron 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.
- 40 **[0006]** No obstante, cuando se realiza la conformación en caliente, tales modificaciones no son suficientes. En efecto, cuando una chapa de acero al carbono tiene que ser endurecida mediante el procedimiento de endurecimiento por presión, existe un alto riesgo de que el acero adsorba hidrógeno procedente de la disociación de H_2O en el horno durante el tratamiento de austenización.
- 45 **[0007]** El documento DE102010030465 describe un procedimiento para la producción de una pieza conformada de chapa metálica que está provista de un revestimiento de protección contra la corrosión y está formada de un material de chapa de acero de alta resistencia a la tracción. Este procedimiento comprende las etapas siguientes:
- transformar un material de chapa de salida proporcionado en una pieza en bruto de chapa metálica;
- 50 - formación del revestimiento anticorrosivo mediante la aplicación electrolítica de un revestimiento de zinc-níquel (C) a la pieza de chapa metálica, por lo que al comienzo del procedimiento de revestimiento se deposita primero una capa delgada de níquel, que evita también la fragilización por hidrógeno del material de chapa de acero.
- [0008]** El documento DE102010030465 se refiere además a una pieza de chapa metálica (P) conformada en
- 55 caliente y, en particular, endurecida por presión, hecha de un material de chapa de acero de alta resistencia a la tracción con un revestimiento de zinc-níquel (C) aplicado electrolíticamente. Se menciona que el tratamiento térmico sirve para expulsar el hidrógeno contenido en el material de chapa de partida y el hidrógeno (que debe evitarse sustancialmente mediante la capa delgada de níquel inicialmente depositada) que posiblemente se introduce durante la aplicación del revestimiento de zinc-níquel en el material de chapa de acero. El tratamiento térmico hace que los
- 60 átomos de hidrógeno incrustados en la estructura del material de chapa de acero sean expulsados por efusión. De ese modo se contrarresta la fragilización por hidrógeno del material de chapa de acero.
- [0009]** Sin embargo, existe el riesgo de que la capa de revestimiento de níquel depositada sobre el sustrato de acero no sea lo suficientemente eficiente con respecto a la prevención de la absorción de hidrógeno en el acero.

[0010] Por lo tanto, el objeto de la invención es proporcionar un procedimiento de endurecimiento por presión en el que se evita la adsorción de hidrógeno en la chapa de acero al carbono. Su objetivo es poner a disposición una pieza que tenga una excelente resistencia al agrietamiento retrasado obtenible mediante dicho procedimiento de endurecimiento por presión que incluye conformación en caliente.

5

[0011] Este objeto se logra proporcionando un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 1. La chapa de acero también puede comprender las características de las reivindicaciones 2 a 24.

[0012] La invención también contempla una pieza según la reivindicación 25. La pieza también puede comprender las características de las reivindicaciones 26 o 27.

[0013] Por último, la invención también contempla el uso de tal pieza para la fabricación de un vehículo automotor según la reivindicación 28.

[0014] Otras características y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.

[0015] Se definirán los siguientes términos:

20 - todos los porcentajes "%" se definen en peso y

- "chapa de acero al carbono" significa una chapa de acero que tiene menos del 10,5 % en peso de cromo. Por ejemplo, el acero inoxidable no está incluido en la definición de una chapa de acero al carbono.

[0016] Cualquier acero puede usarse ventajosamente en el marco de la invención. Sin embargo, en el caso de que se necesite acero que tenga alta resistencia mecánica, en particular para piezas de la estructura del vehículo automotor, se puede usar acero que tenga una resistencia a la tracción superior a 500 MPa, ventajosamente entre 500 y 2000 MPa antes o después del tratamiento térmico. La composición en peso de la chapa de acero al carbono es preferentemente la siguiente: 0,03 % ≤ C ≤ 0,50 %; 0,3 % ≤ Mn ≤ 3,0 %; 0,05 % ≤ Si ≤ 0,8 %; 0,015 % ≤ Ti ≤ 0,2 %; 0,005 % ≤ Al ≤ 0,1 %; 0 % ≤ Cr ≤ 2,50 %; 0 % ≤ S ≤ 0,05 %; 0 % ≤ P ≤ 0,1 %; 0 % ≤ B ≤ 0,010 %; 0 % ≤ Ni ≤ 2,5 %; 0 % ≤ Mo ≤ 0,7 %; 0 % ≤ Nb ≤ 0,15 %; 0 % ≤ N ≤ 0,015 %; 0 % ≤ Cu ≤ 0,15 %; 0 % ≤ Ca ≤ 0,01 %; 0 % ≤ W ≤ 0,35 %, siendo el resto hierro e impurezas inevitables de la fabricación de acero.

[0017] Por ejemplo, la chapa de acero al carbono es 22MnB5 con la siguiente composición: 0,20 % ≤ C ≤ 0,25 %; 0,15 % ≤ Si ≤ 0,35 %; 1,10 % ≤ Mn ≤ 1,40 %; 0 % ≤ Cr ≤ 0,30 %; 0 % ≤ Mo ≤ 0,35 %; 0 % ≤ P ≤ 0,025 %; 0 % ≤ S ≤ 0,005 %; 0,020 % ≤ Ti ≤ 0,060 %; 0,020 % ≤ Al ≤ 0,060 %; 0,002 % ≤ B ≤ 0,004 %, siendo el resto hierro e impurezas inevitables de la fabricación de acero.

[0018] La chapa de acero al carbono puede ser Usibor®2000 con la siguiente composición: 0,24 % ≤ C ≤ 0,38 %; 0,40 % ≤ Mn ≤ 3 %; 0,10 % ≤ Si ≤ 0,70 %; 0,015 % ≤ Al ≤ 0,070 %; 0 % ≤ Cr ≤ 2 %; 0,25 % ≤ Ni ≤ 2 %; 0,020 % ≤ Ti ≤ 0,10 %; 0 % ≤ Nb ≤ 0,060 %; 0,0005 % ≤ B ≤ 0,0040 %; 0,003 % ≤ N ≤ 0,010 %; 0,0001 % ≤ S ≤ 0,005 %; 0,0001 % ≤ P ≤ 0,025 %; entendiéndose que el contenido de titanio y nitrógeno satisface Ti/N > 3,42; y que el contenido de carbono, manganeso, cromo y silicio satisface:

$$2,6C + \frac{Mn}{5,3} + \frac{Cr}{13} + \frac{Si}{15} \geq 1,1\%$$

45 comprendiendo la composición opcionalmente uno o más de los siguientes: 0,05 % ≤ Mo ≤ 0,65 %; 0,001 % ≤ W ≤ 0,30 %; 0,0005 % ≤ Ca ≤ 0,005 %, siendo el resto hierro e impurezas inevitables de la fabricación de acero.

[0019] Por ejemplo, la chapa de acero al carbono es Ductibor®500 con la siguiente composición: 0,040 % ≤ C ≤ 0,100 %; 0,80 % ≤ Mn ≤ 2,00 %; 0 % ≤ Si ≤ 0,30 %; 0 % ≤ S ≤ 0,005 %; 0 % ≤ P ≤ 0,030 %; 0,010 % ≤ Al ≤ 0,070 %; 0,015 % ≤ Nb ≤ 0,100 %; 0,030 % ≤ Ti ≤ 0,080 %; 0 % ≤ N ≤ 0,009 %; 0 % ≤ Cu ≤ 0,100 %; 0 % ≤ Ni ≤ 0,100 %; 0 % ≤ Cr ≤ 0,100 %; 0 % ≤ Mo ≤ 0,100 %; 0 % ≤ Ca ≤ 0,006 %, siendo el resto hierro e impurezas inevitables de la fabricación de acero.

[0020] La chapa de acero al carbono se puede obtener mediante laminación en caliente y, opcionalmente, laminación en frío dependiendo del espesor deseado, que puede ser, por ejemplo, entre 0,7 y 3,0 mm.

[0021] La invención se refiere a un procedimiento de endurecimiento por presión que comprende las siguientes etapas:

60 A. la provisión de una chapa de acero al carbono revestida con un prerrevestimiento de barrera que comprende níquel y cromo en el que la relación en peso Ni/Cr está entre 1,5 y 9, preferentemente entre 2,3 y 9 y, más

preferentemente, entre 3 y 5,6,

B. el corte de la chapa de acero al carbono revestida para obtener una pieza en bruto,

C. el tratamiento térmico de la pieza en bruto,

D. la transferencia de la pieza en bruto a una herramienta de prensado,

5 E. la conformación en caliente de la pieza en bruto para obtener una pieza,

F. el enfriamiento de la pieza obtenida en la etapa E) para obtener una microestructura en acero que es martensítico o martensito-bainítico o hecha de al menos el 75 % de ferrita equiaxial, del 5 al 20 % de martensita y bainita en una cantidad inferior o igual al 10 %.

10 **[0022]** En efecto, sin querer atenerse a ninguna teoría, los inventores han descubierto sorprendentemente que cuando un prerrevestimiento que comprende níquel y cromo, estando la relación Ni/Cr en el intervalo específico anterior, se deposita en una chapa de acero al carbono, este revestimiento actúa como una barrera que evita la adsorción de hidrógeno en la chapa de acero al carbono. En efecto, se cree que se forman óxidos complejos específicos en la superficie del revestimiento que tiene la relación específica Ni/Cr y actúan como una barrera al inhibir
15 la adsorción de H₂ durante el tratamiento térmico, en particular el tratamiento de austenización.

[0023] Opcionalmente, en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera comprende impurezas elegidas entre Sr, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Zr o Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 % en peso.

20 **[0024]** Ventajosamente, en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera comprende del 55 al 90 %, preferentemente del 70 al 90 %, más preferentemente del 75 al 85 % en peso de níquel.

[0025] Preferentemente, en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera comprende del 10 al 40 %,
25 preferentemente del 10 a 30 % y, ventajosamente, del 15 al 25 % de cromo.

[0026] En una realización preferida de la invención, en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera no comprende al menos uno de los elementos elegidos entre Zn, B, N, Al y Mo. En efecto, sin querer atenerse a ninguna teoría, existe el riesgo de que la presencia de al menos uno de estos elementos disminuya el efecto de barrera del
30 revestimiento.

[0027] Preferentemente, en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera consiste en Cr y Ni, es decir, el revestimiento de barrera comprende solo Ni y Cr e impurezas opcionales.

35 **[0028]** Preferentemente, en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera tiene un espesor entre 10 y 550 nm y, más preferentemente, entre 10 y 90. En otra realización preferida de la invención, el espesor es entre 150 y 250 nm. Por ejemplo, el espesor del revestimiento de barrera es de 50 o 200 nm.

[0029] Sin querer atenerse a ninguna teoría, parece que cuando el prerrevestimiento de barrera está por debajo
40 de 10 nm, existe el riesgo de que el hidrógeno se absorba en el acero porque el revestimiento de barrera no cubre lo suficiente la chapa de acero al carbono. Cuando el prerrevestimiento de barrera está por encima de 550 nm, parece que existe el riesgo de que el revestimiento de barrera se vuelva más frágil y que la absorción de hidrógeno comience debido a la fragilidad del revestimiento de barrera.

45 **[0030]** En la etapa A), la chapa de acero al carbono se puede recubrir directamente con un prerrevestimiento anticorrosión, estando recubierta esta capa de prerrevestimiento anticorrosión directamente por el prerrevestimiento de barrera. Por ejemplo, el prerrevestimiento anticorrosión comprende al menos un metal seleccionado del grupo que comprende zinc, aluminio, cobre, magnesio, titanio, níquel, cromo, manganeso y sus aleaciones. Preferentemente, el revestimiento anticorrosión es a base de aluminio o a base de zinc.

50 **[0031]** En una realización preferida de la invención, el prerrevestimiento anticorrosión a base de aluminio comprende menos del 15 % de Si, menos del 5,0 % de Fe, opcionalmente del 0,1 al 8,0 % de Mg y opcionalmente del 0,1 al 30,0 % de Zn, siendo el resto Al. Por ejemplo, el revestimiento anticorrosión es Al₂Si₃.

55 **[0032]** En otra realización preferida de la invención, el prerrevestimiento anticorrosión a base de zinc comprende hasta el 0,3 % de Al, siendo el resto Zn. Por ejemplo, el revestimiento anticorrosión es un revestimiento de zinc para obtener el siguiente producto: Usibor® Gl.

[0033] El prerrevestimiento anticorrosión también puede comprender impurezas y elementos residuales tales
60 como hierro con un contenido de hasta el 5,0 %, preferentemente el 3,0 % en peso.

[0034] El prerrevestimiento puede depositarse por cualquier procedimiento conocido por el experto en la materia, por ejemplo, el procedimiento de galvanización por inmersión en caliente, el revestimiento por laminación, el procedimiento de electrogalvanización, la deposición física en fase vapor, tal como la deposición por chorro de vapor,
65 la pulverización catódica por magnetron o la deposición inducida por haz de electrones. Preferentemente, el

prerrevestimiento de barrera se deposita por deposición inducida por haz de electrones o por revestimiento por laminación. Después de la deposición de los prerrevestimientos, se puede realizar una pasada superficial y permite endurecer por deformación la chapa de acero al carbono revestida y darle una rugosidad que facilita la conformación posterior. Se puede aplicar un desengrasado y un tratamiento de superficie para mejorar, por ejemplo, la unión adhesiva o la resistencia a la corrosión.

[0035] Después de la provisión de la chapa de acero al carbono prerrevestida con el revestimiento metálico según la presente invención, la chapa de acero al carbono revestida se corta para obtener una pieza en bruto. Se aplica un tratamiento térmico a la pieza en bruto en un horno. Preferentemente, el tratamiento térmico se realiza bajo atmósfera no protectora o bajo atmósfera protectora a una temperatura entre 800 y 950 °C. Más preferentemente, el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de austenización T_m generalmente entre 840 y 950 °C, preferentemente 880 a 930 °C. Ventajosamente, dicha pieza en bruto se mantiene durante un tiempo de permanencia t_m entre 1 y 12 minutos, preferentemente entre 3 y 9 minutos. Durante el tratamiento térmico antes de la conformación en caliente, el revestimiento forma una capa de aleación que tiene una alta resistencia a la corrosión, abrasión, desgaste y fatiga.

[0036] A temperatura ambiente, el mecanismo de absorción de hidrógeno en el acero es diferente de la alta temperatura, en particular el tratamiento de austenización. En efecto, generalmente a alta temperatura, el agua del horno se disocia en la superficie de la chapa de acero en hidrógeno y oxígeno. Sin querer atenerse a ninguna teoría, se cree que el revestimiento de barrera que comprende níquel y cromo puede evitar la disociación del agua en la superficie del revestimiento de barrera y también evitar la difusión de hidrógeno a través del revestimiento.

[0037] Después del tratamiento térmico, la pieza en bruto se transfiere a continuación a una herramienta de conformación en caliente y se conforma en caliente a una temperatura entre 600 y 830 °C. La conformación en caliente puede ser la estampación en caliente y la conformación por laminación. Preferentemente, la pieza en bruto es estampada en caliente. La pieza se enfría a continuación en la herramienta de conformación en caliente o después de la transferencia a una herramienta de enfriamiento específica.

[0038] La velocidad de enfriamiento se controla dependiendo de la composición del acero, de tal manera que la microestructura final después de la conformación en caliente comprende principalmente martensita, preferentemente contiene martensita o martensita y bainita, o está hecha de al menos el 75 % de ferrita equiaxial, del 5 al 20 % de martensita y bainita en una cantidad inferior o igual al 10 %.

[0039] Una pieza endurecida que tiene una excelente resistencia al agrietamiento retardado según la invención se obtiene así por conformación en caliente. Preferentemente, la pieza comprende un prerrevestimiento de chapa de acero al carbono con un prerrevestimiento de barrera que comprende níquel y cromo, aleándose tal revestimiento de barrera mediante difusión con la chapa de acero al carbono. Más preferentemente, una pieza comprende la chapa de acero al carbono recubierta directamente por un prerrevestimiento anticorrosión, estando recubierta esta capa de prerrevestimiento anticorrosión directamente por el prerrevestimiento de barrera, siendo aleado tal revestimiento de barrera mediante difusión con el revestimiento anticorrosión, siendo aleado el revestimiento anticorrosión con la chapa de acero al carbono.

[0040] Para la aplicación automotriz, después de la etapa de fosfatación, la pieza se sumerge en un baño de revestimiento electroforético. Generalmente, el espesor de la capa de fosfato está entre 1 y 2 μm y el espesor de la capa de revestimiento electroforético está entre 15 y 25 μm , preferentemente inferior o igual a 20 μm . La capa de cataforesis garantiza una protección adicional contra la corrosión.

[0041] Después de la etapa de revestimiento electroforético, se pueden depositar otras capas de pintura, por ejemplo, un recubrimiento de pintura de imprimación, una capa de recubrimiento de base y una capa de recubrimiento superior.

[0042] Antes de aplicar el revestimiento electroforético en la pieza, la pieza se desengrasa y fosfata previamente para garantizar la adherencia de la cataforesis.

[0043] La invención se explicará ahora en ensayos realizados únicamente con fines informativos. No son limitantes.

Ejemplos

[0044] Para todas las muestras, las chapas de acero al carbono utilizadas son 22MnB5. La composición del acero es la siguiente: C = 0,2252 %; Mn = 1,1735 %; P = 0,0126 %; S = 0,0009 %; N = 0,0037 %; Si = 0,2534 %; Cu = 0,0187 %; Ni = 0,0197 %; Cr = 0,180 %; Sn = 0,004 %; Al = 0,0371 %; Nb = 0,008 %; Ti = 0,0382 %; B = 0,0028 %; Mo = 0,0017 %; As = 0,0023 % y V = 0,0284 %.

[0045] Algunas chapas de acero al carbono están revestidas con un 1^{er} revestimiento que es un revestimiento

anticorrosión denominado en lo sucesivo "AluSi®". Este revestimiento comprende un 9 % en peso de silicio, un 3 % en peso de hierro, siendo el resto aluminio. Se deposita mediante galvanización por inmersión en caliente.

[0046] Algunas chapas de acero al carbono están revestidas con un 2º revestimiento depositado por pulverización catódica por magnetrón.

Ejemplo 1: prueba de hidrógeno:

[0047] Esta prueba se utiliza para determinar la cantidad de hidrógeno adsorbido durante el tratamiento térmico de austenización de un procedimiento de endurecimiento por presión.

Los ensayos 1, 3 y 5 son chapas de acero al carbono desnudas, es decir, no se aplica revestimiento sobre la chapa de acero al carbono.

Los ensayos 2, 4 y 6 son chapas de acero al carbono revestidas con un revestimiento que comprende el 80 % de Ni y el 20 % de Cr.

El ensayo 7 es una chapa de acero al carbono revestida solo con un revestimiento de AluSi®.

El ensayo 8 es una chapa de acero al carbono revestida con un 1º revestimiento que es AluSi® y un 2º revestimiento que es WN.

El ensayo 9 es una chapa de acero al carbono revestida con un 1º revestimiento que es AluSi® y un 2º revestimiento que es CrN.

El ensayo 10 es una chapa de acero al carbono revestida con un 1º revestimiento que es AluSi® y un 2º revestimiento que comprende el 40 % de Ni y el 60 % de Cr.

El ensayo 11 es una chapa de acero al carbono revestida con un 1º revestimiento que es AluSi® y un 2º revestimiento que es SiO₂.

El ensayo 12 es una chapa de acero al carbono revestida con un 1º revestimiento que es AluSi® y un 2º revestimiento que es Ti.

Trial 13 is a carbon steel sheet coated with a 1st coating being AluSi® and a 2nd coating being Cr.

Trial 14 is a carbon steel sheet coated with a 1st coating being AluSi® and a 2nd coating being Ag.

Trial 15 is a carbon steel sheet coated with a 1st coating being AluSi® and a 2nd coating being Y.

Trial 16 is a carbon steel sheet coated with a 1st coating being AluSi® and a 2nd coating being Mo.

Trial 17 is a carbon steel sheet coated with a 1st coating being AluSi® and a 2nd coating being Au.

Trial 18 is a carbon steel sheet coated with a 1st coating being AluSi® and a 2nd coating being W.

El ensayo 19 es una chapa de acero al carbono revestida con un 1º revestimiento que es AluSi® y un 2º revestimiento que es Inox 316L. El Inox 316L comprende un 65 % de Fe, un 0,03 % de C, un 12 % de Ni, un 17 % de Cr, un 2 % de Mn, un 1 % de Si y un 2,5 % de Mo.

El ensayo 20 es una chapa de acero al carbono revestida con un 1º revestimiento que es AluSi® y un 2º revestimiento que es Inconel 690. El Inconel 690 comprende del 7 al 11 % en peso de Fe, 0,05% de C, del 57 al 65 % de Ni, del 27 al 31 % de Cr, 0,05 % de Mn y 0,5 % de Si.

Los ensayos 21, 22 son chapas de acero al carbono revestidas con un 1º revestimiento que es AluSi® y un 2º revestimiento que comprende el 80 % de Ni y el 20 % de Cr.

Los ensayos 7 a 22 tienen un espesor de AluSi® de 25 µm.

El ensayo 23 es una chapa de acero al carbono revestida con un 1º revestimiento que es AluSi®.

El ensayo 24 es una chapa de acero al carbono revestida con un 1º revestimiento que es AluSi® y un 2º revestimiento que es Ni.

El ensayo 25 es chapa de acero al carbono revestida con un 1º revestimiento que es AluSi® y un 2º revestimiento que comprende el 80 % de Ni y el 20 % de Cr.

Los ensayos 23 a 25 tienen un espesor de AluSi® de 14 mm.

[0048] Después de la deposición de las chapas de acero al carbono revestidas, los ensayos revestidos se cortaron para obtener una pieza en bruto. Las piezas en bruto se calentaron a continuación a una temperatura de 900 °C durante un tiempo de permanencia que varía entre 5 y 10 minutos. Las piezas en bruto se transfirieron a una herramienta de prensado y se estamparon en caliente para obtener piezas que tienen una forma de omega. A continuación, las piezas se enfriaron mediante ensayos de inmersión en agua caliente para obtener un endurecimiento por transformación martensítica.

[0049] Finalmente, la cantidad de hidrógeno adsorbido por los ensayos durante el tratamiento térmico se midió por desorción térmica utilizando un TDA o analizador de desorción térmica. Con este fin, cada ensayo se colocó en una habitación de cuarzo y se calentó lentamente en un horno infrarrojo bajo un flujo de nitrógeno. La mezcla liberada hidrógeno/nitrógeno fue recogida por un detector de fugas y la concentración de hidrógeno fue medida por un espectrómetro de masas. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1:

ES 2 790 077 T3

Ensayos	Espesor de chapa de acero al carbono (mm)	1 ^{er} revestimiento	Espesor (μm)	2 ^o revestimiento	Relación Ni/Cr	Espesor (nm)	Cantidad de H ₂ (ppm en masa)
1	1	-	-	-	-	-	0,27
2*	1	-	-	Ni/Cr 80/20	4	100	0,056
3	1,5	-	-	-	-	-	0,31
4*	1,5	-	-	Ni/Cr 80/20	4	100	0,066
5	2	-	-	-	-	-	0,39
6*	2	-	-	Ni/Cr 80/20	4	100	0,17
7	1,5	AluSi®	25	-	-	-	0,61
8	1,5	AluSi®	25	WN	-	200	0,48
9	1,5	AluSi®	25	CrN	-	200	0,44
10	1,5	AluSi®	25	Ni/Cr 40/60	0,67	200	0,34
11	1,5	AluSi®	25	SiO ₂	-	200	0,51
12	1,5	AluSi®	25	Ti	-	200	0,85
13	1,5	AluSi®	25	Cr	-	200	0,40
14	1,5	AluSi®	25	Ag	-	200	0,49
15	1,5	AluSi®	25	Y	-	200	0,80
16	1,5	AluSi®	25	Mo	-	200	0,48
17	1,5	AluSi®	25	Au	-	200	0,65
18	1,5	AluSi®	25	W	-	200	1,00
19	1,5	AluSi®	25	Inox 316L	0,7	200	0,5
20*	1,5	AluSi®	25	Inconel 690	2,1 a 2,097	200	0,3
21*	1,5	AluSi®	25	Ni/Cr 80/20	4	200	0,27
22*	1,5	AluSi®	25	Ni/Cr 80/20	4	500	0,27
23	1,5	AluSi®	14	-	-	-	0,73
24	1,5	AluSi®	14	Ni	-	200	0,54
25*	1,5	AluSi®	14	Ni/Cr 80/20	4	200	0,34
*: ejemplos según la invención.							

[0050] En primer lugar, podemos ver que los ensayos 2, 4 y 6 que comprenden un revestimiento de barrera según la presente invención liberan menos cantidad de hidrógeno con respecto a los ensayos 1, 3 y 5 sin ningún revestimiento de barrera.

[0051] En segundo lugar, podemos ver que los ensayos 8 a 19 que tienen un 2^o revestimiento diferente del de

la presente invención y el ensayo 7 que no tiene revestimiento de barrera liberan más hidrógeno que los ensayos 20 a 22 según la presente invención.

[0052] También podemos ver la importancia de la relación Ni/Cr en el 2º revestimiento en los ensayos 10 y 21.

5 En efecto, el ensayo 10 que tiene una relación Ni/Cr fuera del intervalo de la invención libera más hidrógeno que el ensayo 21 según la presente invención.

[0053] Además, podemos ver con los ensayos 21 y 22 que el espesor del 2º revestimiento Ni/Cr 80/20 muestra excelentes resultados con dos espesores diferentes.

10

[0054] Finalmente, podemos ver que el ensayo 25 que tiene un revestimiento de barrera según la presente invención libera menos hidrógeno que los ensayos 23 y 24, incluso cuando cambia el espesor de AluSi®.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de endurecimiento por presión comprende las etapas siguientes:
 - 5 A. la provisión de una chapa de acero al carbono revestida con un prerrevestimiento de barrera que comprende níquel y cromo en el que la relación en peso Ni/Cr está entre 1,5 y 9,
 - B. el corte de la chapa de acero al carbono revestida para obtener una pieza en bruto,
 - C. el tratamiento térmico de la pieza en bruto,
 - D. la transferencia de la pieza en bruto a una herramienta de prensado,
 - 10 E. la conformación en caliente de la pieza en bruto para obtener una pieza,
 - F. el enfriamiento de la pieza obtenida en la etapa E) para obtener una microestructura en acero que es martensítico o martensito-bainítico o hecha de al menos el 75 % de ferrita equiaxial, del 5 al 20 % de martensita y bainita en una cantidad inferior o igual al 10 %.
- 15 2. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 1, en el que en la etapa A), la chapa de acero al carbono según la reivindicación 1, en la que el prerrevestimiento de barrera es tal que la relación en peso Ni/Cr está entre 2,3 y 9.
3. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 2, en el que en la etapa A), el
- 20 prerrevestimiento de barrera es tal que la relación en peso Ni/Cr está entre 3 y 5,6.
4. Un procedimiento de endurecimiento por presión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera comprende del 55 al 90 % en peso de níquel.
- 25 5. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 4, en el que en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera comprende del 70 al 90 % en peso de níquel.
6. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 5, en el que en la etapa A), el
- 30 prerrevestimiento de barrera comprende del 75 al 85 % en peso de níquel.
7. Un procedimiento de endurecimiento por presión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera comprende del 10 al 40 % de cromo.
8. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 7, en el que en la etapa A), el
- 35 prerrevestimiento de barrera comprende del 10 al 30 % de cromo.
9. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 8, en el que en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera comprende del 15 al 25 % de cromo.
- 40 10. Un procedimiento de endurecimiento por presión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera no comprende al menos uno de los elementos elegidos entre Zn, Al, B, N y Mo.
11. Un procedimiento de endurecimiento por presión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
- 45 en el que en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera consiste en Cr y Ni.
12. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 11, en el que en la etapa A), el prerrevestimiento de barrera tiene un espesor entre 10 y 550 nm.
- 50 13. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 12, en el que en la etapa A), el espesor del prerrevestimiento de barrera es entre 10 y 90 nm.
14. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 12, en el que en la etapa A), el
- 55 espesor del prerrevestimiento de barrera es entre 150 y 250 nm.
15. Un procedimiento de endurecimiento por presión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que en la etapa A), la chapa de acero al carbono está recubierta directamente por un prerrevestimiento anticorrosión, estando recubierta esta capa de prerrevestimiento anticorrosión directamente por el prerrevestimiento de barrera.
- 60 16. Un procedimiento de endurecimiento por presión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que en la etapa A), el prerrevestimiento anticorrosión comprende al menos un metal seleccionado del grupo que comprende zinc, aluminio, cobre, magnesio, titanio, níquel, cromo, manganeso y sus aleaciones.
- 65 17. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 16, en el que en la etapa A), el

prerrevestimiento anticorrosión es a base de aluminio o a base de zinc.

18. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 17, en el que en la etapa A), el prerrevestimiento anticorrosión a base de aluminio comprende menos del 15 % de Si, menos del 5,0 % de Fe, 5 opcionalmente 0,1 a 8,0 % de Mg y opcionalmente 0,1 a 30,0 % de Zn, siendo el resto Al.
19. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 18, en el que en la etapa A), el prerrevestimiento anticorrosión a base de zinc comprende hasta un 0,3% de Al, siendo el resto Zn.
- 10 20. Un procedimiento de endurecimiento por presión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que el prerrevestimiento de barrera de la etapa A) se deposita por deposición física en fase vapor, por electrogalvanización, galvanización por inmersión en caliente o por revestimiento por laminación.
- 15 21. Un procedimiento de endurecimiento por presión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que en la etapa C), el tratamiento térmico se realiza a una temperatura entre 800 y 950 °C.
22. Un procedimiento de endurecimiento por presión según la reivindicación 21, en el que en la etapa C), el tratamiento térmico se realiza a una temperatura entre 840 y 950 °C para obtener una microestructura totalmente austenítica en el acero.
- 20 23. Un procedimiento de endurecimiento por presión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que en la etapa C), el tratamiento térmico se realiza durante un tiempo de permanencia entre 1 y 12 minutos en una atmósfera inerte o una atmósfera que comprende aire.
- 25 24. Un procedimiento de endurecimiento por presión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en el que durante la etapa E), la conformación en caliente de la pieza en bruto a una temperatura entre 600 y 830 °C.
25. Una pieza obtenible a partir del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24.
- 30 26. Una pieza según la reivindicación 25, que comprende una chapa de acero al carbono revestida con un prerrevestimiento de barrera que comprende níquel y cromo, aleándose tal revestimiento de barrera mediante difusión con la chapa de acero al carbono.
27. Una pieza según la reivindicación 25, que comprende la chapa de acero al carbono recubierta 35 directamente por un prerrevestimiento anticorrosión, estando recubierta esta capa de prerrevestimiento anticorrosión directamente por el prerrevestimiento de barrera, siendo aleado tal revestimiento de barrera mediante difusión con el revestimiento anticorrosión, siendo aleado el revestimiento anticorrosión con la chapa de acero al carbono.
28. Uso de una pieza según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27, para la fabricación de un 40 vehículo automotor.