

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 455**

51 Int. Cl.:

C21D 8/02	(2006.01)	C23C 30/00	(2006.01)	C22C 38/18	(2006.01)
C21D 9/48	(2006.01)	C22C 38/02	(2006.01)		
C23C 2/04	(2006.01)	C22C 38/04	(2006.01)		
C23C 2/12	(2006.01)	C21D 1/673	(2006.01)		
C21D 1/74	(2006.01)	C21D 8/00	(2006.01)		
C23C 2/28	(2006.01)	C23C 2/26	(2006.01)		
C23C 2/40	(2006.01)	C21D 8/04	(2006.01)		
C23C 2/06	(2006.01)	C22C 38/06	(2006.01)		
C23C 8/10	(2006.01)	C22C 38/08	(2006.01)		
C23C 8/80	(2006.01)	C22C 38/14	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2020 PCT/IB2020/059837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2021 WO21084376**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2020 E 20796660 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024 EP 4051813**

54 Título: **Procedimiento de endurecimiento por presión**

30 Prioridad:

30.10.2019 WO PCT/IB2019/059285

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

22.04.2025

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL (100.00%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**GRIGORIEVA, RAISA;
DUMINICA, FLORIN;
NABI, BRAHIM;
DRILLET, PASCAL y
STUREL, THIERRY**

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 3 014 455 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 de endurecimiento por presión

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de endurecimiento por presión que comprende la provisión de una lámina de acero recubierta con un prerrecubrimiento con fines anticorrosivos, que está cubierta directamente con un prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno que inhibe mejor la absorción de hidrógeno y una pieza que tiene una excelente resistencia a la fractura retardada. La invención es particularmente adecuada para la fabricación de vehículos automotores.

10 Las láminas de acero recubiertas para endurecimiento por presión se denominan a veces "prerrecubiertas", prefijo que indica que se producirá una transformación de la naturaleza del prerrecubrimiento durante el tratamiento térmico antes del estampado. Puede haber más de un prerrecubrimiento. Esta invención describe dos prerrecubrimientos.

15 Es sabido que ciertas aplicaciones, especialmente en el campo de la automoción, requieren estructuras metálicas más ligeras y reforzadas en caso de impacto, así como una buena embutibilidad. Para ello se suelen utilizar aceros con propiedades mecánicas mejoradas, conformándose estos aceros por estampación en frío y en caliente.

20 Sin embargo, se sabe que la sensibilidad a la fractura retardada aumenta con la resistencia mecánica, en particular después de ciertas operaciones de conformado en frío o en caliente, ya que es probable que queden tensiones residuales elevadas después de la deformación. En combinación con el hidrógeno atómico posiblemente presente en la lámina de acero, estas tensiones son susceptibles de provocar una fractura retardada, es decir, una fractura que se produce un cierto tiempo después de la propia deformación. El hidrógeno puede acumularse progresivamente por difusión en los defectos de la red cristalina, tales como las interfases matriz/inclusión, los límites de macla y los límites de grano. Es en estos últimos defectos donde el hidrógeno puede volverse nocivo cuando alcanza una concentración crítica después de un cierto tiempo. Este retraso resulta del campo de distribución de tensiones residuales y de la cinética de difusión del hidrógeno, siendo bajo el coeficiente de difusión del hidrógeno a temperatura ambiente. Además, el hidrógeno localizado en los límites de grano debilita su cohesión y favorece la aparición de grietas intergranulares retardadas.

30 Algunas piezas se producen mediante la prealeación de una lámina de acero recubierta a base de aluminio y a continuación mediante el conformado en caliente de la lámina de acero prerrecubierta aleada. Por lo general, estas piezas tienen un comportamiento realmente malo en lo que respecta a la absorción de hidrógeno durante el recocido discontinuo y durante el estampado en caliente. De hecho, dado que el recocido discontinuo se realiza durante horas, se puede absorber una gran cantidad de hidrógeno, especialmente durante el recocido discontinuo.

35 La solicitud de patente EP3396010 divulga un procedimiento de fabricación de una lámina de acero recubierta de aleación de Al-Fe para conformado en caliente, teniendo la lámina de acero recubierta de aleación de Al-Fe alta resistencia a la fractura retardada por hidrógeno y a la separación de la capa de recubrimiento y alta soldabilidad, comprendiendo el procedimiento:

- 40 - formar una capa de recubrimiento de Al-Si sobre una superficie de una lámina de acero base,
- calentar la lámina de acero base recubierta de Al-Si hasta una temperatura máxima de tratamiento térmico que varía entre 450 °C y 750 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/h a 500 °C/h en un horno de calentamiento en el que está presente una atmósfera que tiene un punto de rocío inferior a -10 °C; y
- 45 - formar una capa de recubrimiento de aleación Al-Fe sobre la superficie de la lámina de acero base manteniendo la lámina de acero base recubierta de Al-Si a la temperatura máxima de tratamiento térmico durante 1 a 100 horas.

50 La atmósfera del proceso de recocido discontinuo y las condiciones de tratamiento térmico se ajustan para obtener una microestructura y características específicas de Al-Fe para prevenir la fractura retardada por hidrógeno.

La solicitud de patente EP3438316A1 describe un procedimiento de conformado mediante prensado en caliente.

55 La solicitud de patente EP2778247A1 describe una lámina de acero cuya resistencia, alargamiento, capacidad de absorción de impactos y resistencia a la corrosión del recubrimiento se pueden incrementar después de un proceso de conformado por prensado en caliente.

60 De hecho, esta solicitud de patente divulga una lámina de acero recubierta de aleación de aluminio y hierro (Al-Fe) para conformado en caliente, que tiene alta resistencia a la fractura retardada por hidrógeno y a la separación de la capa de recubrimiento y alta soldabilidad, comprendiendo la lámina de acero recubierta de aleación de Al-Fe una lámina de acero base y una capa de recubrimiento de aleación formada entre la lámina de acero base y una capa de óxido, en donde la capa de recubrimiento de aleación comprende:

- una capa I de aleación Al-Fe formada sobre la lámina de acero base y que tiene una dureza Vickers de 200 Hv a 800 Hv;
- una capa III de aleación de Al-Fe formada sobre la capa I de aleación de Al-Fe y que tiene una dureza Vickers de 700 Hv a 1200 Hv; y
- 65 una capa II de aleación Al-Fe formada en la capa III de aleación Al-Fe de manera continua o discontinua en una

ES 3 014 455 T3

dirección longitudinal de la lámina de acero, y que tiene una dureza Vickers de 400 Hv a 900 Hv, en donde un contenido promedio de oxígeno a una profundidad de 0,1 µm desde una superficie de la capa de óxido es del 20 % o menos en peso.

5 Sin embargo, en la práctica, es muy difícil obtener una lámina de acero recubierta con aleación de aluminio y hierro que tenga la microestructura y las características específicas. De hecho, se describe un amplio intervalo de puntos de rocío y velocidades de calentamiento. Por lo tanto, existe el riesgo de que no se obtenga el recubrimiento de aleación de Al-Fe específico en todo el intervalo, lo que da lugar a importantes esfuerzos de investigación para encontrar los parámetros correctos.

10 Por tanto, el objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de endurecimiento por presión de fácil implementación en el que se evita la absorción de hidrógeno en la lámina de acero a base de aluminio prealeado y, por tanto, en la pieza endurecida por presión. Tiene como objetivo proporcionar una pieza que tenga una excelente resistencia a la fractura retardada que se puede obtener mediante dicho procedimiento de endurecimiento por presión que incluye el conformado en caliente.

15 Este objetivo se logra proporcionando el procedimiento de endurecimiento por presión de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

20 De hecho, sin querer limitarse a ninguna teoría, los inventores han descubierto sorprendentemente que cuando la lámina de acero se recubre previamente con un prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno y cuando el enfriamiento después del recocido discontinuo se realiza a una velocidad de 29,0 °C.h⁻¹ o menos, se reduce la absorción de hidrógeno en la lámina de acero. De hecho, se cree que gracias al prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno, se forman óxidos termodinámicamente estables en la superficie del prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno con una cinética baja. Estos óxidos termodinámicamente estables reducen la absorción de H₂. Además, parece que, dado que la atmósfera es oxidante, el prerrecubrimiento a base de zinc o aluminio para fines anticorrosión también forma óxidos externos que conducen a una capa de óxidos más gruesa en la superficie de la lámina de acero recubierta previamente. Finalmente, parece que un enfriamiento lento del recocido discontinuo permite liberar las pocas cantidades de hidrógeno que de todos modos podrían absorberse durante el recocido discontinuo.

30 En la etapa A), la lámina de acero utilizada está fabricada de acero para tratamiento térmico según se describe en la Norma Europea EN 10083. Puede tener una resistencia a la tracción superior a 500 MPa, ventajosamente entre 500 y 2000 MPa antes o después del tratamiento térmico.

35 La composición en peso de la lámina de acero es preferiblemente 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 del acero.

40 Por ejemplo, la lámina de acero 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 procedentes de la fabricación del acero.

45 La lámina de acero 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 los contenidos de titanio y nitrógeno satisfacen Ti/N > 3,42; y que los contenidos de carbono, manganeso, cromo y silicio satisfacen:

$$50 \quad 2,6C + \frac{Mn}{5,3} + \frac{Cr}{13} + \frac{Si}{15} \geq 1,1\%$$

Comprendiendo opcionalmente la composición 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.

55 Por ejemplo, la lámina de acero 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 procedentes de la fabricación del acero.

60 La lámina de acero se puede obtener mediante laminación en caliente y opcionalmente laminación en frío en función del grosor deseado, que puede estar por ejemplo entre 0,7 y 3,0 mm.

Opcionalmente, en la etapa B), el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno comprende elementos opcionales elegidos entre Sr, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Zr o Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional

ES 3 014 455 T3

inferior al 0,3% en peso.

5 Preferiblemente, en la etapa B), el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno consiste en níquel y cromo, es decir, el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno comprende níquel, cromo e impurezas inevitables. Ventajosamente, la relación en peso Ni/Cr está comprendida entre 1,5 y 9. De hecho, sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que esta relación específica disminuye aún más la absorción de hidrógeno durante el tratamiento de austenización.

10 En otra realización preferida, el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno consiste en níquel y aluminio, es decir, el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno comprende Ni, Al e impurezas inevitables.

En otra realización preferida, el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno consiste en cromo en un 50% o 75% o 90% en peso. Más preferiblemente consiste en cromo, es decir, el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno comprende únicamente Cr y elementos opcionales.

15 En otra realización preferida, el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno consiste en níquel, aluminio e itrio, es decir, el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno comprende Ni, Al e Y e impurezas inevitables.

20 En otra realización preferida, el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno consiste en magnesio en un 50% o 75% o 90% en peso. Más preferiblemente consiste en magnesio, es decir, el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno comprende únicamente Mg e impurezas inevitables.

25 En la etapa B), el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno tiene un grosor entre 10 y 550 nm y preferiblemente entre 10 y 90 o entre 150 y 250 nm. Por ejemplo, el grosor del prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno es de 50, 200 o 400 nm.

30 Sin querer limitarse a ninguna teoría, parece que cuando el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno está por debajo de 10 nm, existe el riesgo de que el hidrógeno se absorba en el acero porque el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno no cubre lo suficiente la lámina de acero. Cuando el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno está por encima de 550 nm, parece que existe el riesgo de que el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno se vuelva más frágil y que la absorción de hidrógeno comience debido a la fragilidad del prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno.

35 En una realización preferida, el prerrecubrimiento a base de zinc o aluminio para fines anticorrosión se basa en aluminio y comprende menos de 15 % de Si, menos de 5,0 % de Fe, opcionalmente de 0,1 a 8,0 % de Mg y opcionalmente de 0,1 a 30,0 % de Zn, siendo el resto Al. Por ejemplo, el prerrecubrimiento a base de zinc o aluminio es AluSi®.

40 En otra realización preferida, el prerrecubrimiento a base de zinc o aluminio para fines anticorrosión es a base de zinc y comprende menos de 6,0% de Al, menos de 6,0% de Mg, siendo el resto Zn. Por ejemplo, el prerrecubrimiento a base de zinc o aluminio es un recubrimiento de zinc para obtener el siguiente producto: Usibor® GI.

El prerrecubrimiento a base de zinc o aluminio para fines anticorrosión también puede comprender impurezas y elementos residuales, tales como hierro con un contenido de hasta 5,0%, preferiblemente 3,0%, en peso.

45 Preferiblemente, los prerrecubrimientos de la etapa A) o B) se depositan mediante deposición física de vapor, mediante electrogalvanización, galvanización por inmersión en caliente o recubrimiento con rodillos. Preferiblemente, el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno se deposita mediante deposición inducida por haz de electrones o recubrimiento con rodillos. Preferiblemente, el prerrecubrimiento a base de zinc o aluminio se deposita mediante galvanización por inmersión en caliente.

50 Opcionalmente, tras la deposición de los prerrecubrimientos, se puede realizar un "skin-pass" que permite endurecer por deformación la lámina de acero recubierta y conferirle una rugosidad que facilita el conformado posterior. Se puede aplicar un desengrasado y un tratamiento de superficie para mejorar, por ejemplo, la unión adhesiva o la resistencia a la corrosión.

55 En la etapa C), el recocido discontinuo se realiza a una temperatura entre 450 y 750°C, preferiblemente entre 550 y 750°C.

Preferiblemente, en la etapa C), la atmósfera del recocido discontinuo es aire o inerte.

60 Ventajosamente, en la etapa C), la velocidad de calentamiento del recocido discontinuo es superior o igual a 5000°C.h⁻¹, más preferiblemente entre 10000 y 15000 °C.h⁻¹ o entre 20000 y 35000 °C.h⁻¹.

65 En la etapa C), la velocidad de enfriamiento es inferior o igual a 29,0 °C.h⁻¹, más preferiblemente inferior o igual a 27°C.h⁻¹ y ventajosamente comprendida entre 15 y 27 °Ch⁻¹. De hecho, sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que por encima de 29,0 °C.h⁻¹, el enfriamiento no es lo suficientemente lento como para permitir la liberación del hidrógeno.

Preferiblemente, en la etapa C), el recocido discontinuo se realiza durante 1 a 100 horas.

Posteriormente se corta la lámina de acero prealeado para obtener una pieza en bruto.

5 Se aplica un tratamiento térmico a la pieza en bruto en un horno. Preferiblemente, en las etapas C) y/o E), la atmósfera es inerte o tiene un poder oxidante igual o superior al de una atmósfera que consiste en un 1% en volumen de oxígeno e igual o inferior al de una atmósfera que consiste en un 50% en volumen de oxígeno. La atmósfera puede estar formada en particular por N₂ o Ar o mezclas de nitrógeno o argón y oxidantes gaseosos, tales como, por ejemplo, oxígeno, mezclas de CO y CO₂ o mezclas de H₂ y H₂O. También es posible utilizar mezclas de CO y CO₂ o mezclas de H₂ y H₂ sin adición de gas inerte.

15 Preferiblemente, en las etapas C) y/o E), la atmósfera tiene un poder oxidante igual o superior al de una atmósfera que consiste en un 10% en volumen de oxígeno e igual o inferior al de una atmósfera que consiste en un 30% en volumen de oxígeno. Por ejemplo, la atmósfera es aire, es decir, que consiste en aproximadamente un 78% de N₂, aproximadamente un 21% de O₂ y otros gases tales como gases nobles, dióxido de carbono y metano.

20 Preferiblemente, en las etapas C) y/o E), el punto de rocío está entre -30 y +30°C, más preferiblemente entre -20 y +20°C y ventajosamente entre -15°C y +15°C. En efecto, sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que cuando el punto de rocío está en el intervalo anterior, la capa de óxidos termodinámicamente estables reduce aún más la absorción de H₂ durante el tratamiento térmico.

25 El tratamiento térmico se realiza a una temperatura entre 800 y 970°C. Más preferiblemente, el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de austenización T_m normalmente entre 840 y 950°C, preferiblemente entre 880 y 930°C. Preferiblemente, dicha pieza en bruto se mantiene durante un tiempo de permanencia t_m entre 3 y 9 minutos. Durante el tratamiento térmico antes del conformado en caliente, los prerrecubrimientos forman una capa de aleación que tiene una alta resistencia a la corrosión, la abrasión, el desgaste y la fatiga.

30 A temperatura ambiente, el mecanismo de absorción de hidrógeno en el acero es diferente al de las altas temperaturas, en particular el del tratamiento de austenización. De hecho, normalmente a altas temperaturas, el agua en el horno se disocia en la superficie de la lámina de acero en hidrógeno y oxígeno. Sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno y el enfriamiento lento después del recocido discontinuo pueden evitar la disociación del agua en la superficie del prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno. Esto puede evitar la difusión de hidrógeno a través del recubrimiento y puede permitir que el hidrógeno de todos modos adsorbido se libere.

35 Después del tratamiento térmico, la pieza en bruto se transfiere a una herramienta de conformado en caliente y se conforma en caliente a una temperatura de entre 600 y 830 °C. El conformado en caliente puede ser la estampación en caliente o el conformado por laminado. Preferiblemente, la pieza en bruto se estampa en caliente. A continuación, la pieza se enfría en la herramienta de conformado en caliente o después de la transferencia a una herramienta de enfriamiento específica.

La velocidad de enfriamiento se controla dependiendo de la composición del acero, de tal manera que la microestructura final después del conformado en caliente comprende mayoritariamente martensita.

45 De este modo, mediante conformado en caliente se obtiene una pieza endurecida con una excelente resistencia a la fractura retardada según la invención. Preferiblemente, la pieza comprende una lámina de acero de grosor variable recubierta con un prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno y una capa de óxido que comprende óxidos termodinámicamente estables, estando dicho prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno aleado por difusión con la lámina de acero.

50 Más preferiblemente, la pieza comprende la lámina de acero que tiene un grosor variable directamente cubierta por un prerrecubrimiento a base de zinc o aluminio, estando esta capa de recubrimiento directamente cubierta por el prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno y una capa de óxido que comprende óxidos termodinámicamente estables, estando dicho prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno aleado por difusión con el prerrecubrimiento a base de zinc o aluminio, estando este prerrecubrimiento aleado con la lámina de acero.

De hecho, sin querer limitarse a ninguna teoría, parece que el hierro del acero se difunde a la superficie de la capa de barrera previa durante el tratamiento térmico.

60 Preferiblemente, los óxidos termodinámicamente estables pueden comprender respectivamente Cr₂O₃; FeO; NiO; Fe₂O₃, Fe₃O₄, MgO, Y₂O₃ o una mezcla de los mismos.

65 Si está presente un prerrecubrimiento a base de cinc, los óxidos también pueden comprender ZnO. Si está presente un prerrecubrimiento a base de aluminio, los óxidos también pueden comprender Al₂O₃ y/o MgAl₂O₄.

Preferiblemente, el grosor de la capa de óxido está entre 10 y 550 nm.

Preferiblemente, la pieza es un riel delantero, un travesaño de asiento, un travesaño lateral, un travesaño de panel de instrumentos, un refuerzo de piso delantero, un travesaño de piso trasero, un riel trasero, un pilar B, un anillo de puerta o una escopeta.

5 Para la aplicación en automoción, después de la etapa de fosfatación, la pieza se sumerge en un baño de e-coating. Habitualmente, el grosor de la capa de fosfato está comprendido entre 1 y 2 μm y el grosor de la capa de e-coating está comprendido entre 15 y 25 μm , preferiblemente inferior o igual a 20 μm . La capa de cataforesis asegura una protección adicional contra la corrosión. Después de la etapa de e-coating, se pueden depositar otras capas de pintura, por ejemplo, una capa de imprimación de pintura, una capa de capa base y una capa de capa superior.

Antes de aplicar el e-coating sobre la pieza, ésta es previamente desengrasada y fosfatada para asegurar la adherencia de la cataforesis.

15 A continuación se explicará la invención mediante ensayos realizados a título informativo. No son limitativos.

Ejemplos

20 Para todas las muestras, las láminas de acero 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%.

25 Todas las láminas de acero están recubiertas con un primer prerrecubrimiento con finalidad anticorrosiva denominado en adelante "AluSi®". Este prerrecubrimiento comprende un 9% en peso de silicio, un 3% en peso de hierro y el resto de aluminio. Se deposita mediante galvanización por inmersión en caliente.

A continuación, dos pruebas de ensayo fueron recubiertas con un segundo prerrecubrimiento que comprendía 80% de Ni y 20% de Cr depositado por pulverización catódica con magnetrón.

Ejemplo 1: prueba de hidrógeno:

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

35 El ensayo 1 es una lámina de acero recubierta con un primer prerrecubrimiento de AluSi® (25 μm). A continuación, se realizó un recocido discontinuo a una temperatura de 650 °C durante 5 horas. La velocidad de calentamiento fue de 10800 °C.h⁻¹. La atmósfera del recocido discontinuo fue aire. El enfriamiento después del recocido discontinuo se realizó a una velocidad de 3600 °C.h⁻¹.

40 El ensayo 2 es una lámina de acero recubierta con un primer prerrecubrimiento de AluSi® (25 μm) y un segundo prerrecubrimiento que comprende un 80 % de Ni y un 20 % de Cr. A continuación, se realizó un recocido discontinuo a una temperatura de 650 °C durante 5 horas. La velocidad de calentamiento fue de 10800 °C.h⁻¹. La atmósfera del recocido discontinuo fue aire. El enfriamiento después del recocido discontinuo se realizó a una velocidad de 3600 °C.h⁻¹.

50 El ensayo 3 es una lámina de acero recubierta con un primer prerrecubrimiento de AluSi® (25 μm). A continuación, se realizó un recocido discontinuo a una temperatura de 650 °C durante 5 horas. La velocidad de calentamiento fue de 10800 °C.h⁻¹. La atmósfera del recocido discontinuo fue aire. El enfriamiento después del recocido discontinuo se realizó a una velocidad de 25 °C.h⁻¹.

55 El ensayo 4 es una lámina de acero recubierta con un primer prerrecubrimiento de AluSi® (25 μm) y un segundo prerrecubrimiento que comprende un 80 % de Ni y un 20 % de Cr. A continuación, se realizó un recocido discontinuo a una temperatura de 650 °C durante 5 horas. La velocidad de calentamiento fue de 10800 °C.h⁻¹. La atmósfera del recocido discontinuo fue aire. El enfriamiento después del recocido discontinuo se realizó a una velocidad de 25 °C.h⁻¹.

60 A continuación, todas las piezas de prueba se cortaron y calentaron a una temperatura de 900°C durante un tiempo de permanencia de 3 minutos. La atmósfera durante el tratamiento térmico fue aire. Las piezas en bruto se transfirieron a una herramienta de prensa y se estamparon en caliente para obtener piezas con un grosor variable. A continuación, las piezas se enfriaron sumergiendo las piezas de prueba en agua tibia para obtener un endurecimiento por transformación martensítica.

65 Finalmente, la cantidad de hidrógeno absorbido por los ensayos durante el tratamiento térmico se midió mediante desorción térmica utilizando un TDA o Analizador de Desorción Térmica. Para ello, cada ensayo se colocó en una cámara de cuarzo y se calentó lentamente en un horno de infrarrojos bajo un flujo de nitrógeno. La mezcla de

ES 3 014 455 T3

hidrógeno/nitrógeno liberada se recogió mediante un detector de fugas y la concentración de hidrógeno se midió mediante un espectrómetro de masas. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1:

Ensayos	2ª prerrecubrimiento	Velocidad de enfriamiento (°C.h ⁻¹)	Relación Ni/Cr	Grosor 2º prerrecubrimiento (nm)	Cantidad de H ₂ (ppm en masa)
1	-	3600	-	200	<u>1,15</u>
2	Ni/Cr 80/20	3600	4	-	<u>0,75</u>
3	-	25	-	200	<u>0,9</u>
4*	Ni/Cr 80/20	25	4	-	0,35

5 *: ejemplos según la invención.

El ensayo 4 según la presente invención libera una cantidad significativamente baja de hidrógeno en comparación con los ejemplos comparativos.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de endurecimiento por presión que comprende las siguientes etapas:
- 5 A. la provisión de una lámina de acero para tratamiento térmico tal como se describe en la norma europea EN 10083, recubierta previamente con un prerrecubrimiento a base de zinc o aluminio,
- B. la deposición de un prerrecubrimiento de barrera de hidrógeno sobre un grosor de 10 a 550 nm y que consiste en níquel y cromo; o níquel y aluminio; o magnesio; o cromo; o níquel, aluminio y opcionalmente 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,
- 10 C. el recocido discontinuo de la lámina de acero prerrecubierta para obtener una lámina de acero prealeado, realizándose el enfriamiento después del recocido discontinuo a una velocidad de $29,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ o menos, realizado a una temperatura de al menos $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante al menos 1 hora,
- D. el corte de la lámina de acero prealeado para obtener una pieza en bruto,
- E. el tratamiento térmico de la pieza en bruto a una temperatura entre 800 y $970\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un tiempo de permanencia entre 1 y 12 minutos para obtener una microestructura completamente austenítica en el acero,
- 15 F. la transferencia de la pieza en bruto a una herramienta de prensado,
- G. el conformado en caliente de la pieza en bruto a una temperatura entre 600 y $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ para obtener una pieza,
- H. el enfriamiento de la pieza obtenida en la etapa G) con el fin de obtener una microestructura en el acero que sea mayoritariamente martensítica.
- 20 2. Procedimiento de endurecimiento por presión, según la reivindicación 1, en el que en la etapa A), el prerrecubrimiento a base de zinc o aluminio se basa en zinc y comprende menos de 6,0% de Al, menos de 6,0% de Mg, siendo el resto Zn.
3. Procedimiento de endurecimiento por presión, según la reivindicación 1, en el que en la etapa A), el prerrecubrimiento a base de zinc o aluminio se basa en aluminio y comprende menos de 15 % de Si, menos de 5,0 % de Fe, opcionalmente de 0,1 a 8,0 % de Mg y opcionalmente de 0,1 a 30,0 % de Zn, siendo el resto Al.
- 25 4. Procedimiento de endurecimiento por presión, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa C), el recocido discontinuo se realiza a una temperatura entre 450 y $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 30 5. Procedimiento de endurecimiento por presión, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la etapa C), la atmósfera del recocido discontinuo es aire o inerte.
6. Procedimiento de endurecimiento por presión, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa B), la velocidad de calentamiento del recocido discontinuo es superior o igual a $5000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$.
- 35 7. Procedimiento de endurecimiento por presión, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa C), la velocidad de enfriamiento es inferior o igual a $27\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$.
- 40 8. Procedimiento de endurecimiento por presión, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa C), el recocido discontinuo se realiza durante 1 a 100 horas.
9. Procedimiento de endurecimiento por presión, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en las etapas C y E) independientemente una de otra, la atmósfera es inerte o tiene un poder oxidante igual o superior al de una atmósfera que consiste en un 1% en volumen de oxígeno e igual o inferior al de una atmósfera que consiste en un 50% en volumen de oxígeno.
- 45 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la etapa E), la atmósfera tiene un punto de rocío entre -30 y $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 50