

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 286**

51 Int. Cl.:

C23C 2/02	(2006.01)
C21D 1/76	(2006.01)
C23C 2/06	(2006.01)
C23C 2/28	(2006.01)
C23C 2/40	(2006.01)
C21D 9/56	(2006.01)
C23C 28/02	(2006.01)
C21D 9/46	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2018 PCT/IB2018/058158**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2019 WO19082038**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2018 E 18797150 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2024 EP 3701058**

54 Título: **Un procedimiento para la fabricación de una lámina de acero galvano-recocido**

30 Prioridad:

24.10.2017 WO PCT/IB2017/001279

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHAKRABORTY, ANIRBAN y
GHASSEMI-ARMAKI, HASSAN**

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 982 286 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 para la fabricación de una lámina de acero galvano-recocido

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una lámina de acero galvano-recocido. La invención es particularmente adecuada para la fabricación de vehículos automotores.

[0002] Los recubrimientos a base de zinc se usan generalmente porque permiten una protección contra la corrosión gracias a la protección de barrera y la protección catódica. El efecto barrera se obtiene mediante la aplicación
10 de un recubrimiento metálico sobre una superficie de acero. Por lo tanto, el recubrimiento metálico evita el contacto entre el acero y la atmósfera corrosiva. El efecto barrera es independiente de la naturaleza del recubrimiento y del sustrato. Por el contrario, la protección catódica de sacrificio se basa en el hecho de que el zinc es un metal menos noble que el acero. Por lo tanto, si se produce corrosión, el zinc se consume preferentemente antes en comparación con el acero. La protección catódica es esencial en áreas donde el acero está directamente expuesto a una atmósfera
15 corrosiva, como los bordes cortados donde el zinc circundante se consumirá antes que el acero.

[0003] Sin embargo, cuando se realizan etapas de calentamiento en dichas láminas de acero recubiertas de zinc, por ejemplo, endurecimiento por prensado en caliente o soldadura, se observan grietas en el acero que se extienden desde la interfaz de acero/recubrimiento. De hecho, ocasionalmente, hay una reducción de las propiedades
20 mecánicas debido a la presencia de grietas en la lámina de acero recubierta después de la operación anterior. Estas grietas aparecen con las siguientes condiciones: alta temperatura; contacto con un metal líquido que tiene un punto de fusión bajo (como el zinc) además de la presencia de tensión de tracción; difusión heterogénea de metal fundido en el grano del sustrato y los límites del grano. La designación de dicho fenómeno se conoce como fragilización de metales líquidos (LME - *liquid metal embrittlement*), también llamada agrietamiento asistido por metales líquidos
25 (LMAC - *liquid metal assisted cracking*).

[0004] A veces, las láminas de acero recubiertas de zinc se alean a alta temperatura para obtener una lámina de acero galvano-recocida. Esta lámina de acero es más resistente a la LME que una lámina de acero recubierta de zinc porque se forma una aleación que comprende Fe y Zn que tiene un punto de fusión más alto y forma menos
30 líquido durante la soldadura por puntos en comparación con el zinc puro.

[0005] Sin embargo, aunque las láminas de acero galvano-recocido son más resistentes a la LME, cuando se realizan etapas de calentamiento, pueden aparecer algunas grietas porque la resistencia a la LME no es suficiente.

35 **[0006]** El documento JP 2004-124187 describe una lámina de acero laminada en frío que contiene, en % en peso, de 0,05 a 0,25 % de C, $\leq 0,1$ % de P, $\leq 0,1$ % de S y $\leq 0,02$ % de N, y que contiene uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en de 0,5 a 3,0 % de Mn, de 0,01 a 2,0 % de Si y de 0,01 a 2,0 % de Al a $\leq 4,0$ % en total, provista de películas de chapado que contienen, en % en peso, de 0,50 a 7,0 % de Fe, que contiene de 5 a 90 % en volumen de fase de aleación de Fe-Zn que se desarrolla en el límite de la película de chapado y el metal base, siendo
40 el resto una fase η .

[0007] El documento KR 2012-0074144 describe una placa de acero galvanizado con alto contenido de manganeso y alta aleación de aluminio compuesta de 0,1 a 1,5 % en peso de C, 5 a 35 % en peso de Mn, 0,1 a 3 % en peso de Si, 0,01 a 6 % en peso de Al, 0,01 a 1 % en peso de Ni, 0,01 a 0,2 % en peso de Ti, 0,005 a 0,006 % en
45 peso de B y cuyo recubrimiento es una capa de aleación de Fe-Mn-Zn que contiene más del 1 % en peso de Mn, siendo la suma de Mn y Fe inferior al 12 % en peso en la capa de aleación.

[0008] Por lo tanto, el objeto de la invención es proporcionar una lámina de acero galvano-recocido que no tenga problemas de LME. Su objetivo es poner a disposición, en particular, un procedimiento fácil de implementar para
50 obtener un conjunto que no tenga problemas de LME después del conformado y/o la soldadura.

[0009] Este objeto se logra proporcionando un procedimiento según la reivindicación 1. El procedimiento también puede comprender cualquiera de las características de las reivindicaciones 2 a 14.

55 **[0010]** Otras características y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.

[0011] La designación «acero» o «lámina de acero» significa una lámina de acero, una bobina, una placa que tiene una composición que permite que la pieza alcance una resistencia a la tracción de hasta 2500 MPa y más preferentemente hasta 2000 MPa. Por ejemplo, la resistencia a la tracción es superior o igual a 500 MPa, preferentemente superior o igual a 980 MPa, ventajosamente superior o igual a 1180 MPa e incluso superior o igual a
60 1470 MPa.

[0012] La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una lámina de acero galvano-recocido
65 que comprende las siguientes etapas:

A. la provisión de una lámina de acero prerrevestida revestida con un primer revestimiento que consiste en hierro y del 25 al 90 % en peso de níquel, teniendo dicha lámina de acero la siguiente composición química en porcentaje en peso:

5

$$0,10 < C < 0,40\%$$

$$1,5 < Mn < 3,0\%$$

$$0,7 < Si < 2,0\%$$

$$0,05 < Al < 1,0\%$$

$$0,75 < (Si+Al) < 3,0 \%$$

y sobre una base puramente opcional, uno o más elementos tales como

10

$$Nb \leq 0,5 \%$$

$$B \leq 0,005\%$$

$$Cr \leq 1,0\%$$

$$Mo \leq 0,50\%$$

$$Ni \leq 1,0\%$$

$$Ti \leq 0,5\%$$

Constituyendo el resto de la composición hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración,
B. el tratamiento térmico de dicha lámina de acero prerrevestida a una temperatura entre 600 y 1000 °C,

15

C. el recubrimiento por inmersión en caliente de la chapa de acero obtenida en la etapa B) con un segundo recubrimiento a base de zinc y

D. un tratamiento de aleación para formar una lámina de acero galvano-recocido.

[0013] Sin querer limitarse a ninguna teoría, parece que durante el tratamiento térmico, por un lado, el Ni se difunde hacia la lámina de acero permitiendo una capa de aleación de Fe-Ni. Por otro lado, una cierta cantidad de Ni todavía está presente en la interfaz entre el acero y la interfaz de recubrimiento, lo que impide la penetración de zinc líquido en el acero durante cualquier etapa de calentamiento que sea, por ejemplo, una soldadura. Además, la presencia de hierro en el primer recubrimiento permite la formación de la aleación de Fe-Zn durante la etapa D).

[0014] El primer recubrimiento que comprende hierro y níquel se deposita mediante cualquier procedimiento de depósito conocido por el experto en la materia. Se puede depositar por deposición al vacío o procedimiento de galvanoplastia. Preferentemente, se deposita mediante el procedimiento de galvanoplastia.

[0015] En la etapa A), el primer recubrimiento comprende del 25,0 al 90 %, preferentemente del 35 al 75 % y, ventajosamente del 40 al 60 % en peso de níquel.

[0016] En la etapa A), el primer recubrimiento consiste en hierro y níquel.

- [0017]** Preferentemente, en la etapa A), el primer recubrimiento tiene un espesor igual o superior a 0,5 µm. Más preferentemente, el primer recubrimiento tiene un espesor entre 0,8 y 5,0 µm y, ventajosamente, entre 1,0 y 2,0 µm.
- 5 **[0018]** Preferentemente, en la etapa B), el tratamiento térmico es un recocido continuo. Por ejemplo, el recocido continuo comprende una etapa de calentamiento, remojo y enfriamiento. Puede comprender además una etapa de precalentamiento.
- 10 **[0019]** Ventajosamente, el tratamiento térmico se realiza en una atmósfera que comprende del 1 al 30 % de H₂ a un punto de rocío entre -10 y -60 °C. Por ejemplo, la atmósfera comprende del 1 al 10 % de H₂ a un punto de rocío entre -40 °C y -60 °C.
- 15 **[0020]** Ventajosamente, en la etapa C), la segunda capa comprende más del 70 %, más preferentemente más del 80 % de zinc y ventajosamente más del 85 % de zinc. La segunda capa se puede depositar mediante cualquier procedimiento de depósito conocido por el experto en la materia. Puede ser por recubrimiento por inmersión en caliente, por deposición al vacío o por electrogalvanización.
- 20 **[0021]** Por ejemplo, el recubrimiento a base de zinc comprende del 0,01 al 0,18 % en peso de Al, opcionalmente 0,2-8,0 % de Mg, siendo el resto Zn.
- 25 **[0022]** Preferentemente, el recubrimiento a base de zinc se deposita mediante el procedimiento de galvanización por inmersión en caliente. En esta realización, el baño fundido también puede comprender impurezas y elementos residuales inevitables de los lingotes de alimentación o del paso de la lámina de acero en el baño fundido. Por ejemplo, las impurezas opcionalmente se eligen de 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. Los elementos residuales de los lingotes de alimentación o del paso de la lámina de acero en el baño fundido pueden ser de hierro con un contenido de hasta el 5,0 %, preferentemente el 3,0 % en peso.
- 30 **[0023]** En una realización preferida de la invención, la segunda capa consiste en zinc. Cuando el recubrimiento se deposita mediante galvanización por inmersión en caliente, el porcentaje de aluminio está comprendido entre el 0,10 y 0,18 % en peso en el baño.
- 35 **[0024]** Preferentemente, en la etapa D), el tratamiento de la aleación se realiza calentando la lámina de acero recubierta obtenida en la etapa C) a una temperatura entre 460 y 550 °C durante de 5 a 40 segundos. Por ejemplo, la etapa D se realiza a 500°C durante 20 segundos.
- 40 **[0025]** Con el procedimiento según la presente invención, se obtiene una lámina de acero galvano-recocido con una primera capa que comprende hierro y níquel rematada directamente por una segunda capa a base de zinc, aleándose la primera y segunda capas mediante difusión de tal manera que la segunda capa de aleación comprende de 5 a 15 % en peso de hierro, de 0 a 15 % en peso y preferiblemente de 1 a 15% en peso de níquel, siendo el resto zinc.
- 45 **[0026]** Preferentemente, la lámina de acero tiene una microestructura que comprende del 1 al 50 % de austenita residual, del 1 al 60 % de martensita y opcionalmente al menos un elemento elegido de entre: bainita, ferrita, cementita y perlita. En este caso, la martensita puede estar templada o sin templar.
- [0027]** En una realización preferida de la invención, la lámina de acero tiene una microestructura que comprende del 5 al 25 % de austenita residual.
- 50 **[0028]** Preferentemente, la lámina de acero tiene una microestructura que comprende del 1 al 60 % y más preferentemente de entre el 10 al 60 % de martensita templada.
- 55 **[0029]** Ventajosamente, la lámina de acero tiene una microestructura que comprende del 10 al 40 % de bainita, comprendiendo dicha bainita del 10 al 20 % de bainita inferior, del 0 al 15 % de bainita superior y del 0 al 5 % de bainita libre de carburo.
- [0030]** Preferentemente, la lámina de acero tiene una microestructura que comprende del 1 al 25 % de ferrita.
- 60 **[0031]** Preferentemente, la lámina de acero tiene una microestructura que comprende del 1 al 15 % de martensita no templada.
- 65 **[0032]** Después de la fabricación de una lámina de acero, con el fin de producir algunas piezas de un vehículo, se conoce el ensamblaje mediante la soldadura de dos láminas de metal. Por lo tanto, se forma una unión soldada por puntos durante la soldadura de al menos dos láminas de metal, siendo dicho punto el enlace entre las al menos dos láminas de metal.

[0033] Para producir una unión soldada por puntos, la soldadura se realiza con una intensidad efectiva comprendida entre 3 kA y 15 kA y la fuerza aplicada sobre los electrodos está comprendida entre 150 y 850 daN estando comprendido dicho diámetro de la cara activa del electrodo entre 4 y 10 mm.

5

[0034] Así, se obtiene una unión soldada por puntos de al menos dos láminas metálicas, que comprende la lámina de acero recubierta según la presente invención, conteniendo dicha tal unión menos de 3 grietas que tienen un tamaño superior a 100 µm y donde la grieta más larga tiene una longitud inferior a 400 µm.

10 **[0035]** Preferentemente, la segunda lámina metálica es una lámina de acero o una lámina de aluminio. Más preferentemente, la segunda lámina metálica es una lámina de acero según la presente invención.

[0036] En otra realización, la unión soldada por puntos comprende una tercera lámina metálica que es una lámina de acero o una lámina de aluminio. Por ejemplo, la tercera lámina metálica es una lámina de acero según la presente invención.

15 **[0037]** La lámina de acero anterior o la unión soldada por puntos se pueden utilizar para la fabricación de piezas para vehículos automotores.

20 **[0038]** La invención se explicará ahora en ensayos realizados únicamente con fines informativos. No son limitantes.

Ejemplo

25 **[0039]** Para todas las muestras, las láminas de acero utilizadas tienen la siguiente composición en porcentaje en peso: C=0,37 % en peso, Mn=1,9 % en peso, Si=1,9 % en peso, Cr=0,35 % en peso, Al=0,05 % en peso y Mo=0,1 %.

30 **[0040]** Los Ensayos 1 y 4 se prepararon mediante el depósito de un primer recubrimiento que comprende 55 % y 75 % de Ni, siendo el resto Fe. A continuación, se realizó un recocido continuo en una atmósfera que comprendía 5 % de H₂ y 95 % de N₂ a un punto de rocío de -45 °C. La lámina de acero prerrecubierta se calentó a una temperatura de 900 °C. Finalmente, se depositó un recubrimiento de zinc mediante galvanización por inmersión en caliente, comprendiendo el baño de zinc 0,2 % de Al. La temperatura del baño era de 460 °C. Finalmente, se realizó un tratamiento de aleación a 500 °C durante 20 segundos para obtener una lámina de acero galvano-recocido.

35

[0041] Para fines de comparación, el Ensayo 5 se preparó mediante el depósito de un recubrimiento de zinc mediante electrogalvanización después del recocido continuo de la lámina de acero anterior.

40 **[0042]** Se evaluó la resistencia a LME de los Ensayos 1 a 5. Con este fin, para cada ensayo, se soldaron dos láminas de acero recubiertas mediante soldadura por puntos de resistencia. El tipo de electrodo era ISO tipo B con un diámetro de 16 mm; la fuerza del electrodo era de 5 kN y el caudal de agua de 1,5 g/min. El ciclo de soldadura fue el ciclo que se informa en la Tabla 1.

Tabla 1. Programa de soldadura

Tiempo de soldadura	Pulsos	Pulso (cy)	Tiempo de enfriamiento (cy)	Tiempo de retención (cy)
ciclo	2	12	2	10

45

[0043] A continuación, se evaluó el número de grietas por encima de 100 µm utilizando un microscopio óptico, así como SEM (*Scanning Electron Microscopy* - microscopía electrónica de barrido) como se informa en la Tabla 2.

Tabla 2. Detalles de grietas LME después de la soldadura por puntos (condición de apilamiento de 2 capas)

Ensayos	1.º recubrimiento	Espesor (µm)	2.º recubrimiento	Espesor (µm)	Número de grietas (> 100 µm) por soldadura por puntos	Longitud máxima de grieta (µm)
Ensayo 1*	Fe - (55 %)Ni	1	Zn (GA)	7	0	0
Ensayo 2*	Fe - (55 %)Ni	2	Zn (GA)	7	0	250
Ensayo 3*	Fe - (75 %)Ni	1	Zn (GA)	7	0	250

(continuación)

Ensayos	1.º recubrimiento	Espesor (µm)	2.º recubrimiento	Espesor (µm)	Número de grietas (> 100 µm) por soldadura por puntos	Longitud máxima de grieta (µm)
Ensayo 4*	Fe - (75 %)Ni	2	Zn (GA)	7	0	0
Ensayo 5	-	-	Zn (EG)	7	3	760

[0044] Los ensayos 1-4 muestran una excelente resistencia a LME en comparación con el Ensayo 5. De hecho, el número de grietas de los Ensayos 1-4 es muy bajo, incluso inexistente, en comparación con el Ensayo 5

5

[0045] Para cada ensayo, se soldaron tres láminas de acero recubiertas mediante soldadura por puntos de resistencia bajo configuración de apilamiento de tres capas. A continuación, se evaluó el número de grietas por encima de 100 µm utilizando un microscopio óptico, así como SEM (*Scanning Electron Microscopy* - microscopía electrónica de barrido) como se informa en la Tabla 3.

10

Tabla 3. Detalles de grietas LME después de la soldadura por puntos (condición de apilamiento de 3 capas)

Ensayos	Número de grietas (> 1001 µm) por soldadura por puntos	Longitud máxima de grieta (µm)
Ensayo 1*	1	250
Ensayo 2*	2	350
Ensayo 3*	1	150
Ensayo 4*	1	250
Ensayo 5	7	850

[0046] Los ensayos 1-4 muestran una excelente resistencia a LME en comparación con el Ensayo 5.

15

[0047] Finalmente, los Ensayos 1 a 4 se doblaron en un ángulo de 90° seguido. A continuación se aplicó una cinta adhesiva y se retiró para verificar la adhesión del recubrimiento con el acero del sustrato. La adhesión del recubrimiento de esos ensayos fue excelente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una lámina de acero galvano-recocido que comprende las siguientes etapas sucesivas:

5

A. la provisión de una lámina de acero prerrevestida revestida con un primer revestimiento que consiste en hierro y del 25 al 90 % en peso de níquel, teniendo dicha lámina de acero la siguiente composición química en porcentaje en peso:

$$0.10 < C < 0.40\%$$

$$1.5 < Mn < 3.0\%$$

$$0.7 < Si < 2.0\%$$

10

$$0.05 < Al < 1.0\%$$

$$0.75 < (Si+Al) < 3.0 \%$$

y sobre una base puramente opcional, uno o más elementos tales como

$$Nb \leq 0.5 \%$$

$$B \leq 0.005\%$$

$$Cr \leq 1.0\%$$

$$Mo \leq 0.50\%$$

$$Ni \leq 1.0\%$$

$$Ti \leq 0.5\%$$

15

constituyendo el resto de la composición hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración,
 B. el tratamiento térmico de dicha lámina de acero prerrevestida a una temperatura entre 600 y 1000 °C,
 C. el recubrimiento por inmersión en caliente de la chapa de acero obtenida en la etapa B) con un segundo recubrimiento a base de zinc y
 D. un tratamiento de aleación para formar una lámina de acero galvano-recocido.

20

2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde en la etapa A), el primer recubrimiento comprende del 10 % al 75 % en peso de hierro.

25

3. El procedimiento según la reivindicación 2, donde en la etapa A), el primer recubrimiento comprende del 25,0 al 65,0 % en peso de hierro.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde en la etapa A), el primer recubrimiento comprende del 40 al 60 % en peso de hierro.

30

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde en la etapa A), el primer

recubrimiento tiene un espesor igual o superior a 0,5 µm.

6. El procedimiento según la reivindicación 5, donde en la etapa A), el primer recubrimiento tiene un espesor entre 0,8 y 5,0 µm.
- 5 7. El procedimiento según la reivindicación 6, donde en la etapa A), el primer recubrimiento tiene un espesor entre 1,0 y 2,0 µm.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde en la etapa C), la segunda capa
10 comprende más del 70 % de zinc.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, donde en la etapa C), la segunda capa comprende más del 80 % de zinc.
- 15 10. El procedimiento según la reivindicación 9, donde en la etapa C), la segunda capa comprende más del 85 % de zinc.
11. El procedimiento según la reivindicación 10, donde en la etapa C), la segunda capa consiste de zinc.
- 20 12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde en la etapa B), el tratamiento térmico es un recocido continuo.
13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde en la etapa B), el tratamiento térmico se realiza en una atmósfera que comprende del 1 al 10 % de H₂ a un punto de rocío entre -30 y -60 °C.
- 25 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde en la etapa D), el tratamiento de aleación se realiza calentando la lámina de acero recubierta obtenida en la etapa C) a una temperatura de entre 460 y 550 °C.