

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 886 223**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 2/02</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/34</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/06</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/38</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)	<b>B23K 11/11</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)	<b>C23C 2/40</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)	<b>C21D 1/76</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/18</b>	(2006.01)	<b>C21D 6/00</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/20</b>	(2006.01)	<b>C21D 9/46</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/24</b>	(2006.01)	<b>C21D 1/20</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/28</b>	(2006.01)	<b>C21D 1/22</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/32</b>	(2006.01)	<b>C23C 2/26</b>	(2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2018 PCT/IB2018/054306**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2018 WO18234938**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2018 E 18735715 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.08.2021 EP 3642379**

54 Título: **Lámina de acero recubierta de zinc con soldabilidad por puntos de alta resistencia**

30 Prioridad:

**20.06.2017 WO PCT/IB2017/000753**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.12.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PIPARD, JEAN-MARC;  
CREMEL, SEBASTIEN;  
CHAKRABORTY, ANIRBAN;  
PANAHI, DAMON;  
GIRINA, OLGA;  
GHASSEMI-ARMAKI, HASSAN;  
CHALLA VENKATASURYA, PAVAN y  
BENLATRECHE, YACINE**

74 Agente/Representante:

**PONTI & PARTNERS, S.L.P.**

**ES 2 886 223 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

Lámina de acero recubierta de zinc con soldabilidad por puntos de alta resistencia

- 5 **[0001]** La invención se refiere a la fabricación de láminas de acero recubiertas con zinc de alta resistencia que permiten obtener soldaduras por puntos de resistencia con baja susceptibilidad a la formación de grietas debido a la fragilización por metal líquido, particularmente adaptadas a los requisitos de la industria automotriz.
- 10 **[0002]** Las láminas de acero recubiertas con zinc o con aleación de zinc son muy eficaces para la resistencia a la corrosión y, por lo tanto, se utilizan ampliamente en la industria automotriz. Sin embargo, se ha experimentado que la soldadura de ciertos aceros puede causar la aparición de grietas particulares debido a un fenómeno llamado fragilización por metal líquido («LME», por sus siglas en inglés) o agrietamiento asistido por metal líquido («LMAC», por sus siglas en inglés). Este fenómeno se caracteriza por la penetración de Zn líquido a lo largo de los límites de grano del sustrato de acero subyacente, bajo tensiones aplicadas o tensiones internas resultantes de la contención, dilatación térmica o transformaciones de fases. Se ha reconocido que un nivel de tensión más alto aumenta el riesgo de LME. Dado que las tensiones que están presentes durante la propia soldadura dependen en particular del nivel de resistencia del metal base, se reconoce que las soldaduras hechas de aceros con mayor resistencia son en general más sensibles a la LME. Para reducir el riesgo de LME, la publicación EP0812647 describe un procedimiento en el que se realiza soldadura por arco de blindaje de gas usando un alambre de núcleo metálico que contiene Cu. Sin embargo, este procedimiento no está adaptado para la unión de láminas delgadas en la industria automotriz.
- 15 **[0003]** El documento JP2006035293 describe un procedimiento de soldadura por arco usando un alambre de acero inoxidable para producir una soldadura que contiene más del 25 % de ferrita y para lograr una resistencia a la tracción en la soldadura inferior a 1,8 veces la resistencia a la tracción en el metal base. Sin embargo, además del hecho de que este procedimiento no esté adaptado a los requisitos de la industria automotriz, no se desea lograr una baja resistencia en la soldadura.
- 25 **[0004]** El documento JP2004211158 describe también un procedimiento para la soldadura por electrorresistencia (ERW, por sus siglas en inglés) de tubos, en el que hay 3-40 ppm de boro presentes en la composición de acero. Sin embargo, las conclusiones de este documento están relacionadas con las condiciones específicas del procedimiento de ERW y no pueden derivarse simplemente del procedimiento de soldadura por puntos de resistencia. Además, la adición de B no es deseable en todos los grados de acero de alta resistencia.
- 30 **[0005]** El documento JP2005002415 propone interponer entre el recubrimiento y el sustrato de acero, una capa a base de níquel para minimizar la difusión de zinc y así suprimir la generación de grietas LME en la zona afectada por el calor. Sin embargo, la fabricación de la lámina de acero es más compleja y costosa.
- 35 **[0006]** El documento EP2682495 describe una lámina de acero recubierta de zinc-aluminio-magnesio en la que la composición de acero incluye algunas limitaciones, en particular, en C, Mn y Si para obtener una alta resistencia al agrietamiento por LME en soldaduras por arco. Sin embargo, este documento se refiere a la soldadura por arco y no a la soldadura por puntos de resistencia. Además, los aceros desarrollados recientemente contienen generalmente contenidos más altos en C, Mn y Si para lograr una mayor resistencia a la tracción. Por lo tanto, no es posible conciliar simplemente las limitaciones de composición en el documento EP2682495 con las necesidades de niveles de resistencia más altos en láminas de acero. Otros arreglos previamente propuestos se describen en el documento  
45 US2012/018060A1.
- 50 **[0007]** Por lo tanto, es deseable tener una lámina de acero recubierta de zinc, altamente conformable, capaz de unirse mediante soldadura por puntos de resistencia de láminas recubiertas con Zn que concilie dos requisitos en conflicto:  
- por un lado, para lograr una resistencia a la tracción TS superior a 900 MPa en la lámina de metal base, que solicita cierta cantidad de elementos de aleación.  
- por otro lado, para poder fabricar una soldadura por puntos de resistencia con alta resistencia a LME, cuya aparición es menos probable  
55 cuando la resistencia del metal base y el nivel de aleación son más bajos.
- 60 **[0008]** Más particularmente, se desea obtener una soldadura con un pequeño número de grietas profundas LME para no reducir el rendimiento mecánico de las soldaduras. En particular, se desea que el número medio de grietas LME por soldadura con una profundidad superior a 100 micrómetros, sea inferior a 2 cuando la intensidad de soldadura no sea superior a  $I_{m\acute{a}x}$ , correspondiente a la aparición de expulsión en soldadura por puntos, y no superior a 2 cuando la intensidad de soldadura esté comprendida entre  $I_{m\acute{a}x}$  e  $I_{m\acute{a}x} + 10\%$ .
- 65 **[0009]** Con el fin de resolver tales problemas, la invención se refiere a un procedimiento de producción de una lámina de acero recubierta de zinc o aleación de zinc con una resistencia a la tracción superior a 900 MPa, para la

fabricación de soldaduras por puntos de resistencia que contengan en promedio no más de dos grietas de fragilización por metal líquido por soldadura con una profundidad de 100 µm o más, que comprende las siguientes etapas:

- proporcionar una lámina de acero laminada en frío, cuya composición nominal contiene, en porcentaje en peso:
  - 5 0,07 % ≤ C ≤ 0,5 %, 0,3 % ≤ Mn ≤ 5 %, 0,010 % ≤ Al ≤ 1 %, 0,010 % ≤ Si ≤ 2,45 %, con 0,35 % ≤ (Si+Al) ≤ 2,5 %, 0,001 % ≤ Cr ≤ 1,0 %, 0,001 % ≤ Mo ≤ 0,5 %, y opcionalmente: 0,005 % ≤ Nb ≤ 0,1 %, 0,005 % ≤ V ≤ 0,2 %, 0,005 % ≤ Ti ≤ 0,1 %, 0,0001 % ≤ B ≤ 0,004 %, 0,001 % ≤ Cu ≤ 0,5 %, 0,001 % ≤ Ni ≤ 1,0 %, siendo el resto hierro e impurezas inevitables de la fundición, en contenidos tales como S < 0,003 %, P < 0,02 %, N < 0,008 %, a continuación
  - calentar la lámina de acero laminada en frío hasta una temperatura T<sub>1</sub> comprendida entre 550 °C y Ac<sub>1</sub>+50 °C en
    - 10 una zona de horno con una atmósfera (A1) que contiene del 2 al 15 % de hidrógeno en volumen, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables, de modo que el hierro no se oxida, a continuación
    - añadir en la atmósfera del horno al menos un elemento seleccionado de vapor de agua u oxígeno con una tasa de flujo de inyección Q mayor que (0,07 %/h x α), siendo α igual a 1 si dicho elemento es vapor de agua o igual a 0,52 si dicho elemento es oxígeno, a una temperatura T ≥ T<sub>1</sub>, para obtener una atmósfera (A2) con un punto de rocío DP2
      - 15 comprendido entre -15 °C y la temperatura T<sub>e</sub> del punto de rocío de equilibrio hierro/óxido de hierro,
      - calentar la lámina desde la temperatura T<sub>1</sub> hasta una temperatura T<sub>2</sub> comprendida entre 720 °C y 1000 °C en una zona de horno bajo una atmósfera (A2) de nitrógeno que contiene del 2 al 15 % de hidrógeno y más del 0,1 % de CO en volumen, con una presión parcial de oxígeno superior a 10<sup>-21</sup> atm., en el que la duración t<sub>D</sub> de dicho calentamiento de la lámina desde la temperatura T<sub>1</sub> hasta el final del remojo a la temperatura T<sub>2</sub> está comprendida entre 100 y 500 s,
      - 20 - poner a remojo la lámina en T<sub>2</sub>, a continuación
      - enfriar la lámina a una velocidad comprendida entre 10 y 400 °C/s, a continuación
      - recubrir la lámina con zinc o recubrimiento de aleación de zinc.

**[0010]** Preferentemente, el punto de rocío DP2 está comprendido entre -10 y +20 °C. Según una realización, la atmósfera (A2) contiene más del 0,2 % de CO en volumen.

**[0011]** Según una realización, la temperatura T<sub>2</sub> está comprendida entre 750 y 900 °C, y la atmósfera (A2) contiene de entre 3 a 5 % en volumen de H<sub>2</sub>.

**[0012]** Según una realización, después del remojo, la lámina de acero se enfría hasta una temperatura T<sub>3</sub> comprendida entre M<sub>s</sub> y M<sub>s</sub>+150 °C, y se mantiene en T<sub>3</sub> durante al menos 40 s, para obtener una lámina de acero de bainita libre de carburo.

**[0013]** Según una realización, la temperatura T<sub>3</sub> está comprendida entre M<sub>s</sub>+10 °C y M<sub>s</sub>+150 °C.

**[0014]** Según otra realización, después del enfriamiento, la lámina de acero se enfría hasta una temperatura QT entre M<sub>s</sub>-5 °C y M<sub>s</sub>-170 °C, opcionalmente se mantiene en QT durante un tiempo comprendido entre 2 y 8 s, a continuación se recalienta hasta una temperatura T<sub>4</sub> entre 350 y 550 °C, para obtener martensita dividida. Preferentemente, la temperatura T<sub>4</sub> está comprendida entre 350 y 490 °C.

**[0015]** Preferentemente, la microestructura de acero contiene austenita retenida en una cantidad no superior al 20 %.

**[0016]** Según una realización, el recubrimiento se realiza por inmersión en caliente.

**[0017]** Según otra realización, el recubrimiento se realiza mediante galvanoplastia. Según otra realización, el recubrimiento se realiza mediante una técnica de deposición de vapor.

**[0018]** La invención también se refiere a una lámina de acero recubierta de zinc o aleación de zinc con una resistencia a la tracción superior a 900 MPa para la fabricación de soldaduras por puntos de resistencia que contengan en promedio no más de dos grietas de fragilización por metal líquido con una profundidad de 100 µm o más por soldadura, que comprende un sustrato de acero, cuya composición nominal contiene, en porcentaje en peso: 0,07 % ≤ C ≤ 0,5 %, 0,3 % ≤ Mn ≤ 5 %, 0,010 % ≤ Al ≤ 1 %, 0,010 % ≤ Si ≤ 2,45 %, con 0,35 % ≤ (Si+Al) ≤ 2,5 %, 0,001 % ≤ Cr ≤ 1,0 %, 0,001 % ≤ Mo ≤ 0,5 %, y opcionalmente: 0,005 % ≤ Nb ≤ 0,1 %, 0,005 % ≤ V ≤ 0,2 %, 0,005 % ≤ Ti ≤ 0,1 %, 0,0001 % ≤ B ≤ 0,004 %, 0,001 % ≤ Cu ≤ 0,5 %, 0,001 % ≤ Ni ≤ 1,0 %, siendo el resto hierro e impurezas inevitables de la fundición, en contenidos tales como S < 0,003 %, P < 0,02 %, N < 0,008 %, y una zona D<sub>100</sub> comprendida inmediatamente entre 0 y 100 micrómetros bajo el recubrimiento de zinc o aleación de zinc, en el que el contenido medio de carbono C<sub>medio(100)</sub> satisface en la zona D<sub>100</sub>: C<sub>medio(100)</sub>/C<sub>nom</sub> < 0,6, siendo C<sub>medio(100)</sub> el contenido medio de C en la zona D<sub>100</sub>, siendo C<sub>nom</sub> el contenido nominal de C del acero, y: C<sub>medio(100)</sub> + (Si<sub>medio(100)</sub>)/32 < 0,21 %, siendo C<sub>medio(100)</sub> y Si<sub>medio(100)</sub> respectivamente el contenido medio de C y Si en la zona D<sub>100</sub>, expresado en % en peso.

**[0019]** Preferentemente, la lámina de acero es tal que: C<sub>medio(100)</sub> + (Si<sub>medio(100)</sub>)/32 + (Mn<sub>medio(100)</sub>)/14 < 0,30 %, siendo C<sub>medio(100)</sub>, Si<sub>medio(100)</sub> y Mn<sub>medio(100)</sub> respectivamente el contenido medio de C, Si y Mn en la zona D<sub>100</sub>, expresado en % en peso.

65

**[0020]** Preferentemente, la lámina de acero es tal que:  $C_{\text{medio}(100)} + (Si_{\text{medio}(100)})/32 + (Mn_{\text{medio}(100)}/14) - (Al_{\text{medio}(100)}/48) + (Cr_{\text{medio}(100)}/11) < 0,34 \%$ , siendo  $C_{\text{medio}(100)}$ ,  $Si_{\text{medio}(100)}$ ,  $Mn_{\text{medio}(100)}$ ,  $Al_{\text{medio}(100)}$ ,  $Cr_{\text{medio}(100)}$  respectivamente el contenido medio de C, Si, Mn, Al, Cr en la zona  $D_{100}$ , expresado en % en peso.

5 **[0021]** Según una realización, el contenido de Mn no es constante en la zona  $D_{100}$  y:  $d_{Mn_{\text{mín}}} > 1 \mu\text{m}$ , siendo  $d_{Mn_{\text{mín}}}$  la profundidad en  $D_{100}$  a la que el contenido de Mn es igual al valor mínimo  $Mn_{\text{mín}}$  en la zona  $D_{100}$  y:  $d_{Mn_{\text{mín}}}/(Mn_{\text{mín}}/Mn_{\text{nom}}) > 8$ , siendo  $Mn_{\text{nom}}$  el contenido de Mn nominal del acero.

10 **[0022]** Según una realización, el contenido de Si no es constante en la zona  $D_{100}$  y:  $d_{Si_{\text{mín}}} > 1 \mu\text{m}$ , siendo  $d_{Si_{\text{mín}}}$  la profundidad en  $D_{100}$  a la que el contenido de Si es igual al valor mínimo  $Si_{\text{mín}}$  en la zona  $D_{100}$  y:  $d_{Si_{\text{mín}}}/(Si_{\text{mín}}/Si_{\text{nom}}) > 4$ , siendo  $Si_{\text{nom}}$  el contenido de Si nominal del acero.

15 **[0023]** La invención se refiere también a una fabricación de una soldadura por puntos de resistencia que contiene no más de dos grietas de fragilización por metal líquido con una profundidad de 100  $\mu\text{m}$  o más, que comprende las siguientes etapas sucesivas de:

- proporcionar al menos dos láminas de acero recubiertas de zinc o aleación de zinc como se describió anteriormente, cuyo espesor está comprendido entre 0,5 y 2,5 mm, a continuación
- 20 - superponer al menos parcialmente las láminas de acero recubiertas de zinc o aleación de zinc, a continuación
- aplicar una fuerza comprendida entre 350 y 500 daN por medio de electrodos colocados perpendicularmente y en los lados exteriores de las láminas superpuestas, a continuación
- soldar las láminas de acero con una intensidad  $I$  comprendida entre  $I_{\text{mín}}$  y  $1,10 I_{\text{máx}}$ , siendo  $I_{\text{mín}}$  la intensidad mínima por encima de la cual se observa un fallo de extracción cuando la soldadura por puntos de resistencia se somete a una prueba de cizallamiento por tracción, siendo  $I_{\text{máx}}$  la intensidad a la que comienza a observarse la
- 25 expulsión de metal líquido en la soldadura por puntos de resistencia.

**[0024]** La invención también tiene por objetivo el uso de una lámina de acero como se describió anteriormente, o fabricada como se describió anteriormente, para la fabricación de piezas estructurales de vehículos automotores.

30 **[0025]** Ahora, la invención se describirá en detalle y se ilustrará mediante ejemplos sin presentar limitaciones.

**[0026]** En primer lugar, las láminas de acero laminadas en frío están provistas de un espesor  $e$  comprendido entre 0,5 y 2,5 mm, que es un intervalo de espesor típico utilizado en la industria automotriz. Las láminas de acero implementadas en la invención se fabrican a través de un procedimiento que comprende sucesivamente las etapas

35 de fundición, laminado en caliente, bobinado, opcionalmente recocido intermedio, decapado, laminado en frío, recocido continuo y recubrimiento. La composición del acero contiene los siguientes elementos, en % en peso:

- Carbono: entre 0,07 % y 0,5 %. Si el contenido de carbono es inferior al 0,07 %, la resistencia a la tracción puede ser insuficiente, es decir, inferior a 900 MPa. Además, si la microestructura de acero contiene austenita retenida, no se puede obtener su estabilidad, que es necesaria para lograr un alargamiento suficiente. Por encima del 0,4 % de C, la soldabilidad se reduce porque se forman microestructuras de baja tenacidad en la zona afectada por el calor o en la zona fundida de la soldadura por puntos. En una realización preferida de la invención, el contenido de carbono está en el intervalo de entre 0,18 y 0,4 %, lo que permite lograr una resistencia a la tracción superior a 1180 MPa. Cuando se calienta una lámina de acero recubierta de Zn, el bajo contenido de carbono en el sustrato de acero reduce la interacción entre el acero y el Zn o la aleación líquida de Zn. Como resultado, es menos probable que se produzca LME.

40

- El manganeso es un elemento de endurecimiento en solución sólida que contribuye a obtener una resistencia a la tracción superior a 900 MPa. Tal efecto se obtiene cuando el contenido de Mn es de al menos el 0,3 % en peso. Sin embargo, por encima del 5 %, la adición de Mn contribuye a la formación de una estructura con zonas segregadas excesivamente marcadas que pueden afectar negativamente las propiedades mecánicas de las soldaduras. Preferentemente, el contenido de manganeso está en el intervalo de entre 1,5 y 3 % para lograr estos efectos. Esto permite obtener una resistencia mecánica satisfactoria sin aumentar la dificultad de la fabricación industrial del acero y sin aumentar la capacidad de endurecimiento en las soldaduras. En condiciones específicas de recocido, Mn reacciona con Si y O y, por lo tanto, disminuye la cantidad de Si en el acero en el área subsuperficial. Por lo tanto, si

55 Mn se mantiene por debajo de una cantidad específica bajo el recubrimiento de Zn, junto con C, Si, Al y Cr, se aumenta la resistencia a LME.

- El silicio debe estar comprendido entre 0,010 y 2,45 % para lograr la combinación solicitada de propiedades mecánicas y soldabilidad: el silicio reduce la precipitación de carburos durante el recocido después del laminado en frío de la lámina, debido a su baja solubilidad en cementita y al hecho de que este elemento aumenta la actividad del carbono en austenita. Por lo tanto, el enriquecimiento de austenita en carbono conduce a su estabilización a temperatura ambiente y a la aparición de un comportamiento de plasticidad inducida por transformación («TRIP», por sus siglas en inglés) que significa que la aplicación de una tensión, durante la formación, por ejemplo, conducirá a la transformación de esta austenita en martensita. Cuando el Si es superior al 2,45 %, se podrían formar óxidos fuertemente adherentes durante el recocido antes de la galvanización por inmersión en caliente, lo que podría conducir

60

65 a defectos superficiales en el recubrimiento. En cuanto a C, la reducción de Si promueve la LME durante la soldadura

por puntos de resistencia. Al controlar las condiciones de recocido, se puede modificar la cantidad de Si debajo del recubrimiento. El punto de rocío controla la presión parcial de oxígeno dentro del horno de recocido. El oxígeno se difunde dentro del acero y reacciona con el Si para crear  $\text{SiO}_2$ . Como resultado, se reduce la cantidad de Si en el área subsuperficial de acero. Por lo tanto, si el Si se mantiene por debajo de una cantidad específica bajo el recubrimiento de Zn, la resistencia a LME aumenta.

- El aluminio debe estar comprendido entre 0,010 y 1 %. Con respecto a la estabilización de la austenita retenida, el aluminio tiene una influencia que es relativamente similar a la del silicio. Sin embargo, el contenido de aluminio superior al 1 % en peso aumentaría la temperatura de  $\text{Ac}_3$ , es decir, la temperatura de transformación completa en austenita en el acero durante la etapa de recocido y, por lo tanto, encarecería el procedimiento industrial. Por lo tanto, el contenido de Al está limitado al 1 %.

**[0027]** Como los aceros altamente conformables incluyen austenita retenida a temperatura ambiente, una estabilización suficiente de la austenita tiene que estar presente a través de la adición de silicio y/o aluminio en la composición de acero, en cantidades tales como:  $(\text{Si}+\text{Al}) \geq 0,35 \%$ . Si  $(\text{Si}+\text{Al}) < 0,35 \%$ , la fracción de austenita retenida podría estar por debajo del 5 %, por lo que las propiedades de ductilidad y endurecimiento por deformación en la conformación en frío podrían ser insuficientes. Sin embargo, si  $(\text{Si}+\text{Al}) > 2,5 \%$ , la capacidad de recubrimiento y la soldabilidad se disminuyen.

- El cromo permite retrasar la formación de ferrita proeutectoide durante la etapa de enfriamiento después de mantenerla a la temperatura máxima durante el ciclo de recocido, lo que permite lograr un nivel de resistencia más alto. Por lo tanto, el contenido de cromo es mayor que el 0,001 % y menor que el 1,0 % por razones de costo y para prevenir el endurecimiento excesivo. El Cr también afecta a la resistencia a LME del acero: en condiciones de recocido específicas, el Cr reacciona con Mn y O. en el área subsuperficial. Por lo tanto, si el Cr se mantiene por debajo de una cantidad específica bajo el recubrimiento de Zn, junto con C, Si, Al y Cr, se puede aumentar la resistencia a LME.

- El molibdeno en una cantidad comprendida entre 0,001 % y 0,5 % es eficaz para aumentar la capacidad de endurecimiento y estabilizar la austenita retenida ya que este elemento retrasa la descomposición de la austenita.

- Los aceros pueden contener opcionalmente elementos capaces de precipitar en forma de carburos, nitruros o carbonitruros, logrando así el endurecimiento por precipitación. Para ello, los aceros podrán contener niobio, titanio o vanadio: Nb y Ti en una cantidad cada uno comprendida entre 0,005 y 0,1 %, y V en una cantidad comprendida entre 0,005 y 0,2 %.

- Los aceros pueden contener opcionalmente níquel, en una cantidad comprendida entre 0,001 % y 1,0 % para mejorar la tenacidad.

- Los aceros también pueden contener opcionalmente cobre para proporcionar endurecimiento adicional, en una cantidad comprendida entre 0,001 % y 0,5 %.

- Los aceros también pueden contener opcionalmente boro en una cantidad comprendida entre 0,0001 y 0,005 %, preferentemente entre 0,0001 y 0,004 %. Al segregarse en el límite del grano, B disminuye la energía del límite del grano y, por lo tanto, es beneficioso para aumentar la resistencia a la fragilización por metal líquido.

- El resto en la composición consiste en hierro y elementos residuales resultantes de la fabricación del acero. A este respecto, S, P y N al menos se consideran elementos residuales o impurezas inevitables. Por lo tanto, su contenido es menor que 0,003 % para S, 0,02 % para P y 0,008 % para N.

**[0028]** La composición anterior se debe entender como la composición nominal, es decir, la composición de la lámina de acero que está presente en la zona centrada en el espesor medio de la lámina, excluyendo las dos zonas de 100 micrómetros de espesor, ubicadas inmediatamente debajo de las dos superficies principales de la lámina de acero. Como se explicará más adelante, en la invención, esta composición nominal es diferente de la composición local presente en la superficie del sustrato de acero, inmediatamente debajo del recubrimiento de Zn.

**[0029]** Después del laminado en frío, la microestructura de acero es altamente anisotrópica y las propiedades de ductilidad se reducen. Por lo tanto, el recocido se realiza para lograr la recristalización del grano y para obtener la transformación austenítica que permite producir la microestructura final deseada. El recocido se realiza mediante el desplazamiento continuo del fleje de acero en un horno dividido en varias zonas.

**[0030]** Según la invención, la lámina de acero laminada en frío se recuece continuamente en un horno de tubo radiante o un horno de resistencia o un horno de inducción o un horno que combina al menos dos de estos procedimientos, a una temperatura  $T_1$  entre 550 °C y  $\text{Ac}_1 + 50$  °C, donde  $\text{Ac}_1$  designa la temperatura del inicio de la transformación austenítica a medida que el acero se calienta en una zona de horno donde la atmósfera (A1) contiene del 2 al 15 % de hidrógeno en volumen, preferentemente 3-5 % de hidrógeno en volumen, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables, y que tiene un punto de rocío DP1 tal que el hierro no se oxida. Este valor se puede determinar, por ejemplo, a partir de la publicación de D. Huin, P. Flauder, J.B. Leblond, «Numerical simulation of internal oxidation of steels during annealing treatments» («Simulación numérica de oxidación interna de aceros durante tratamientos de recocido»). Oxidation of Metals 2005;64;1:131-67. A continuación, la lámina se calienta desde la temperatura  $T_1$  hasta una temperatura  $T_2$  comprendida entre 720 y 1000 °C, mientras que al menos un elemento seleccionado de vapor de agua u oxígeno comienza a inyectarse en el horno a la temperatura  $T_1$ .

- 5 **[0031]** En el caso del vapor de agua, cuya temperatura está comprendida entre 90 y 150 °C, la tasa de flujo de inyección Q debe ser superior al 0,07 % por hora con el fin de obtener las modificaciones de la superficie de la lámina de acero que se detallarán a continuación, permitiendo obtener una alta resistencia a LME. La tasa de inyección Q se evalúa dividiendo el volumen de vapor inyectado por hora entre el volumen de la zona del horno entre la ubicación de inyección del vapor de agua y el final de la sección del horno calentada a la temperatura de remojo T2, como se describirá a continuación.
- 10 **[0032]** En el caso de la inyección de oxígeno, la tasa de flujo de inyección Q tiene que ser superior a 0,036 %/h para obtener las modificaciones de la superficie de acero necesarias para aumentar la resistencia a LME. La tasa de inyección Q se evalúa dividiendo el volumen inyectado de oxígeno por hora entre el volumen del horno entre la ubicación de inyección de oxígeno y el final de la sección del horno calentada a la temperatura de remojo T2.
- 15 **[0033]** Por lo tanto, cualquiera que sea el tipo de inyección que se realice (vapor de agua u oxígeno), la tasa de flujo de inyección mínima Q para obtener una mayor resistencia a LME es  $(0,07 \text{ %/h} \times \alpha)$ , siendo  $\alpha$  igual a 1 si el elemento inyectado es vapor de agua o igual a 0,52 si el elemento inyectado es oxígeno.
- 20 **[0034]** En la sección del horno entre la temperatura T1 y la temperatura T2, la atmósfera (A2) debe tener un punto de rocío DP2 entre -15 °C y la temperatura Te del punto de rocío de equilibrio hierro/óxido de hierro, preferentemente de entre -10 °C a +20 °C. La atmósfera (A2) contiene nitrógeno y de entre 2 a 15 % de hidrógeno en volumen, preferentemente entre 3-5 % de hidrógeno en volumen. La temperatura Te puede determinarse, por ejemplo, a partir de la publicación: JANAF Thermomechanical Tables (Tablas termoquímicas JANAF), 3ª Edición, Parte II, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Volumen 14, 1985, suplemento n.º1, publicado por la Sociedad Americana de Química y el Instituto Americano de Física para la Oficina Nacional de Normas.
- 25 **[0035]** Debido a la tasa de flujo específica Q, la atmósfera (A2) contiene más del 0,1 % de CO en volumen, preferentemente más del 0,2 % de CO en volumen, y la presión parcial de oxígeno en la atmósfera (A2) es mayor que  $10^{-21}$  atm. Esto permite obtener las modificaciones en C, Mn, Si, Al, Cr en la zona subsuperficial de lámina de acero, ubicada entre 0 y 100 micrómetros.
- 30 **[0036]** La duración  $t_D$  entre T1 y el final del remojo en T2 está comprendida entre 100 y 500 s. Si la duración  $t_D$  es inferior a 100 s, la modificación de la composición de acero en la zona subsuperficial ubicada entre 0 y 100 micrómetros, es insuficiente para mejorar significativamente la resistencia a LME. Si el tiempo  $t_D$  es superior a 500 s, existe el riesgo de que las propiedades mecánicas de la lámina de acero se vuelvan insuficientes.
- 35 **[0037]** A continuación, la lámina se remoja a una temperatura entre T2 y T2+50 °C bajo la atmósfera mencionada anteriormente (A2).
- 40 **[0038]** Después del remojo a temperatura T2, durante un tiempo que puede estar comprendida entre 30 y 400 s, la lámina de acero se enfría para obtener microestructuras que combinan alta conformabilidad y resistencia a la tracción superior a 900 MPa. El enfriamiento se puede realizar mediante el uso de nitrógeno con 5 a 70 % de hidrógeno o enfriamiento con agua para obtener una velocidad de enfriamiento comprendida de entre 10 °C/s a 400 °C/s. Según una realización, para obtener la microestructura de bainita libre de carburos («CFB», por sus siglas en inglés), el acero laminado se enfría hasta una temperatura T3 comprendida entre Ms y Ms+150 °C, o entre Ms+10 °C y Ms+150 °C. Posteriormente, la lámina de acero se mantiene a la temperatura T3 durante al menos 40 s para obtener la transformación de la microestructura. La microestructura final contiene típicamente 10-20 % de austenita retenida y más del 50 % de bainita que está prácticamente libre de carburos gruesos, es decir, que es tal que el número por unidad de área de carburos intercalados que tienen un tamaño mayor que 0,1  $\mu\text{m}$ , no es mayor que 50 000/mm<sup>2</sup>.
- 45 **[0039]** Según otra realización, para obtener una microestructura templada y dividida («Q-P», por sus siglas en inglés), el acero laminado se enfría hasta una temperatura QT por debajo de la temperatura de inicio de martensita (Ms), es decir, entre Ms-5 °C y Ms-170 °C, opcionalmente se mantiene en QT durante un tiempo comprendido entre 2 y 8 s y a continuación se recalienta hasta una temperatura T4 entre 350 y 550 °C, preferentemente entre 350 y 490 °C y se remoja entre 30 y 500 s en una atmósfera (A3) de modo que no se produce una reoxidación superficial del hierro. Preferentemente, esta atmósfera contiene del 2 al 15 % de hidrógeno en volumen, y más preferentemente 3-5 % de hidrógeno en volumen.
- 50 **[0040]** La microestructura final contiene típicamente 3-20 % de austenita retenida, más del 25 % de martensita dividida, es decir, martensita templada que tiene un contenido de C que es inferior al contenido de C nominal del acero.
- 55 **[0041]** A continuación, la lámina de acero se recubre por inmersión en caliente en un baño de metal líquido a base de Zn mantenido a la temperatura Tbm. En este sentido, el acero que tiene una temperatura comprendida entre Tbm-10 °C y Tbm+50 °C pasa continuamente a través del baño de metal líquido a recubrir. Las láminas son láminas recubiertas con zinc o aleación de zinc, designando esta última expresión un recubrimiento en el que el contenido de Zn es superior al 50 % en peso. En particular, el recubrimiento se puede obtener mediante galvanizado por inmersión
- 60
- 65

en caliente («GI», por sus siglas en inglés) o mediante galvanización por inmersión en caliente seguida inmediatamente por un tratamiento térmico a aproximadamente 475-570 °C para provocar la difusión de hierro en el recubrimiento y para obtener un recubrimiento «galvanizado y recocido» o «GA» que contiene aproximadamente 7-14 % de Fe. También puede ser un recubrimiento de zinc o aleación de zinc obtenido por un procedimiento de galvanoplastia o por un procedimiento de deposición de vapor. La aleación de Zn también puede ser un recubrimiento de Zn-Mg-Al, tal como, por ejemplo, un recubrimiento de Zn-3%Mg-3,7%Al, o un recubrimiento de Zn-1,2%Al-1,2%Mg.

**[0042]** En una realización preferida de la invención para la producción de la lámina de acero galvanizada recubierta (GI), después del remojo en T3 o T4 (según la microestructura deseada, acero CFB o Q-P), la lámina de acero se calienta hasta 465 °C ± 20 °C y se galvaniza por inmersión en caliente en un baño de zinc líquido que contiene 0,15-0,40 % en peso de aluminio mantenido a 460 °C ± 20 °C. La duración de la galvanización está comprendida entre 2 y 10 s.

**[0043]** En otra realización preferida de la invención para producir el recubrimiento galvanizado (GA), la galvanización se realiza en un baño de zinc líquido que contiene 0,10-0,17 % en peso de aluminio mantenido a 460 °C ± 20 °C seguido de tratamiento térmico posterior al recubrimiento a 475-570 °C.

**[0044]** El recubrimiento de zinc también se puede aplicar en la lámina de acero mediante el procedimiento de galvanoplastia. En este procedimiento, la lámina de acero se enfría a temperatura ambiente después de remojarla a temperatura T3 o T4. A continuación, esta lámina de acero se sumerge en un baño de electrogalvanización que comprende una solución de sales a base de cloruro o sulfato de zinc mantenida a 50-100 °C. En este procedimiento, una corriente fluye a través de dos ánodos mientras que la lámina de acero actúa como un cátodo.

**[0045]** El recubrimiento de zinc también se puede aplicar en la lámina de acero mediante un procedimiento de deposición de vapor que se conoce per se.

**[0046]** De una manera sorprendente, los inventores han demostrado que la combinación de una alta resistencia a la tracción y de una alta resistencia al agrietamiento por LME se puede obtener cuando la composición nominal de lámina de acero corresponde a las características descritas anteriormente, y cuando la composición de la zona D<sub>100</sub> ubicada entre 0 y 100 μm inmediatamente debajo del recubrimiento de Zn o aleación de Zn, muestra características específicas. Debe entenderse que esta zona D<sub>100</sub> está presente en cada una de las dos superficies principales en la lámina de acero. Las características específicas en esta zona se obtienen en el procedimiento de recocido, a saber, por temperaturas específicas, tasa de flujo de inyección, atmósferas del horno, duración e intervalos de punto de rocío que permiten modificar la composición de la superficie de acero antes de aplicar el recubrimiento de Zn o la aleación de Zn. Por lo tanto, se obtiene una zona que tiene una composición modificada, a saber, en carbono, manganeso, silicio, aluminio y cromo. La composición media de esta zona y los gradientes de Mn y Si dentro de esta zona están controlados por la composición de acero nominal, las temperaturas T1 y T2, la tasa de flujo Q, la duración t<sub>D</sub> entre T1 y el final del remojo en T2 y las atmósferas del horno. En particular, el punto de rocío DP2 y la presión parcial de oxígeno entre T1 y T2 tienen una fuerte influencia en la naturaleza y profundidad de la zona.

**[0047]** En la zona D<sub>100</sub> bajo el recubrimiento de Zn o aleación de Zn, la composición del acero difiere en comparación con la composición nominal de acero. Esta zona específica mejora la resistencia al agrietamiento por LME en la soldadura por puntos. En comparación con la lámina de acero inmediatamente antes de la inmersión en caliente en el baño de Zn, se ha experimentado que aproximadamente un micrómetro de la superficie de la lámina de acero reacciona o se disuelve en el baño de aleación de zinc líquido.

**[0048]** Los perfiles de contenido de elementos como C, Mn, Si, Cr, Al, en la zona D<sub>100</sub> así como su contenido medio en esta zona, respectivamente: C<sub>medio(100)</sub>, Si<sub>medio(100)</sub>, Mn<sub>medio(100)</sub>, Al<sub>medio(100)</sub>, Cr<sub>medio(100)</sub>, se pueden medir mediante una técnica conocida per se tal como, por ejemplo, espectroscopía de emisión óptica por descarga luminosa (GDOES)

**[0049]** Por lo tanto, C<sub>medio(100)</sub> puede compararse con el contenido nominal C de la lámina de acero, C<sub>nom</sub>. Los inventores han puesto en evidencia que una cierta cantidad de descarburación debe estar presente en D<sub>100</sub>, es decir, que C<sub>medio(100)</sub>/C<sub>nom</sub> debe ser inferior a 0,6, para mejorar la resistencia al agrietamiento por LME. Además de la creación de este gradiente en C en la superficie de la lámina de acero, los inventores han demostrado que la resistencia a LME se obtiene efectivamente cuando C y Si en D<sub>100</sub> son tales que: C<sub>medio(100)</sub> + Si<sub>medio(100)</sub>/32 < 0,21 %.

**[0050]** Además, correlacionando la resistencia al agrietamiento por LME (medida por el número medio por soldadura de grietas más profundas que 100 μm) con los elementos presentes en D<sub>100</sub>, los inventores han demostrado que se obtiene un mejor coeficiente de correlación teniendo en cuenta C, Si y Mn en D<sub>100</sub> para definir en esta zona una condición: C<sub>medio(100)</sub> + (Si<sub>medio(100)</sub>/32) + (Mn<sub>medio(100)</sub>/14) < 0,30 %.

**[0051]** En las condiciones de soldadura más severas, es decir, con geometría asociada a un alto sistema de contención, y con una alta intensidad de soldadura, se ha encontrado que C, Mn, Si, Al Cr deben tenerse en cuenta para obtener una resistencia óptima a LME, es decir, que estos elementos deben satisfacer en la zona D<sub>100</sub> la

condición:

$$C_{\text{medio}(100)} + (Si_{\text{medio}(100)}/32) + (Mn_{\text{medio}(100)}/14) = (Al_{\text{medio}(100)}/48) + (Cr_{\text{medio}(100)}/11) < 0,34 \%$$

5 **[0052]** Además, las condiciones de recocido crean gradientes en Mn y en Si en la zona D<sub>100</sub>, de modo que la concentración de estos elementos varía en esta zona: los valores mínimos en Si y en el contenido de Mn (respectivamente Si<sub>mín</sub> y Mn<sub>mín</sub>) se experimentan a ciertas distancias bajo el recubrimiento de Zn, respectivamente d<sub>Si<sub>mín</sub></sub> y d<sub>Mn<sub>mín</sub></sub>.

10 **[0053]** Los inventores han demostrado que se obtiene una alta resistencia al agrietamiento por LME cuando: d<sub>Si<sub>mín</sub></sub> > 1 μm, y cuando: d<sub>Si<sub>mín</sub></sub> / (Si<sub>mín</sub>/Si<sub>nom</sub>) > 4, designando Si<sub>nom</sub> el contenido nominal de Si del acero.

**[0054]** Con respecto al Mn, de manera similar, se observa una alta resistencia a LME cuando: d<sub>Mn<sub>mín</sub></sub> > 1 μm, y cuando: d<sub>Mn<sub>mín</sub></sub> / (Mn<sub>mín</sub>/Mn<sub>nom</sub>) > 8, designando Mn<sub>nom</sub> el contenido nominal de Mn del acero.

15 **[0055]** La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos, que de ninguna manera son limitativos.

Ejemplo 1:

20 **[0056]** Se han proporcionado láminas de acero laminadas en frío con un espesor que varía entre 1,4 y 1,6 mm, informándose las composiciones nominales a las que se hace referencia como A-F en la Tabla 1. El resto de la composición es hierro e impurezas inevitables resultantes de la fundición. En particular, S, P y N, en % en peso, son tales que: S < 0,003 %, P < 0,02 %, N < 0,008 %.

25 **[0057]** Las temperaturas Ac1 y Ms, correspondientes respectivamente al inicio de la transformación en austenita al calentarse y al inicio de la transformación de martensita al enfriarse, también se han informado en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones de acero (% en peso)

Acero	Espesor. (mm)	C	Si	Mn	Al	Cr	Si+Al	Mo	Ac1 (°C)	Ms (°C)
A	1,5	0,20	1,50	2,21	0,04	0,20	1,54	0,001	730	360
B	1,6	0,21	0,67	2,07	0,68	0,10	1,35	0,001	726	370
C	1,6	0,22	1,48	2,07	0,03	0,35	1,51	0,001	735	360
D	1,4	0,22	1,52	2,06	0,04	0,35	1,56	0,001	735	360
E	1,6	0,37	1,90	1,90	0,03	0,35	1,93	0,12	780	250
F	1,6	0,18	1,50	2,00	0,03	0,001	1,53	0,001	760	240

30 **[0058]** Estas láminas de acero han sido sometidas a diferentes ciclos de recocido. La Tabla 2 informa las atmósferas, temperaturas, tasas de flujo, puntos de rocío y duración a temperatura T1 y T2 en estas diferentes condiciones. Por lo tanto, la lámina D3 designa, por ejemplo, el acero laminado en frío con la composición D que se ha sometido a la condición de recocido 3.

35 **[0059]** En las condiciones 2-5, la inyección en el horno a temperatura T1 se ha realizado con agua de vapor que tiene una temperatura de 110 °C.

**[0060]** No se produce oxidación del hierro en A1.

40 **[0061]** En la condición de recocido 1, la superficie de la lámina de acero no se modificó lo suficiente, por lo que las características específicas de la superficie que hacen posible lograr una alta resistencia a LME no están presentes, como se puede ver en las pruebas B1c, E1a, E1b en las tablas 4 y 5 a continuación.

45 **[0062]** En la condición de recocido 2, se realizó una inyección de vapor, sin embargo, con una tasa de flujo de vapor insuficiente de 0,05 %/h. El porcentaje de CO y la presión parcial de oxígeno en la atmósfera A2 también fueron insuficientes para lograr una alta resistencia a LME, como se puede ver en las pruebas A2c y C2d en la tabla 4 y 5.

**[0063]** En las condiciones de recocido 3-5, la inyección de vapor de agua se realizó según las condiciones de la invención.

50 **[0064]** Después de remojar en T2, las láminas de acero A-D se han enfriado a una velocidad de enfriamiento comprendida entre 10 y 400 °C/s hasta una temperatura T3 igual a Ms+45 °C para el acero A, Ms+90 °C para el acero B, Ms+40 °C para los aceros C y D. El tiempo de mantenimiento en T2 es de 300 s, 40 s y 360 s, respectivamente

para los aceros A, B y C-D. El acero E se ha enfriado hasta una temperatura QT de 225 °C y a continuación se ha recalentado hasta una temperatura T4 de 410 °C durante un tiempo de 90 s.

5 **[0065]** El acero F se ha enfriado hasta una temperatura QT de 150 °C y a continuación se ha recalentado hasta una temperatura T4 de 465 °C durante un tiempo de 120 s.

**[0066]** Las láminas de acero A y C-F se han galvanizado (EG) con zinc puro, mientras que el acero B se ha galvanizado por inmersión en caliente (GI) en un baño de Zn que contiene 0,3% de Al y 0,4 % de Fe. Todos los recubrimientos aplicados tienen un espesor similar de 7 µm.

10

**[0067]** Las variaciones de contenido de C, Mn Si, Cr, Al, en la zona D<sub>100</sub> y el valor medio de estos elementos en esta

15 zona (respectivamente: C<sub>medio(100)</sub>, Si<sub>medio(100)</sub>, Mn<sub>medio(100)</sub>, Al<sub>medio(100)</sub>, Cr<sub>medio(100)</sub>), se ha medido mediante espectroscopía de emisión óptica por descarga luminosa (GDOES).

20 **[0068]** La microestructura de las láminas obtenidas de aceros A-D contiene el 12 % de austenita retenida y más del 50 % de bainita que tiene un número por unidad de área de carburos intercalados con un tamaño mayor que 0,1 µm, no superior a 50 000/mm<sup>2</sup>. La microestructura de aceros obtenidos de aceros E-F contiene 3-20 % de austenita retenida, con más del 25 % de martensita dividida.

Tabla 2. Condiciones de recocido

Condición	Atmósfera(A1)	Punto de rocío DP1 en(A1) (°C)	T1 (°C) Temperatura de inicio de la inyección	Tasa de flujo de inyección de vapor de agua Q (%/h)	Atmósfera(A2)	Punto de rocío DP2 en (A2) (°C)	Presión parcial de oxígeno en A2 (atm)	T2 (°C) Temperatura de recocido	Duración $t_{0}$ entre T1 y el final del remojo en T2 (s)
1	N <sub>2</sub> +5% H <sub>2</sub>	-60	-	<u>0</u>	N <sub>2</sub> +5%H <sub>2</sub> <u>&lt;0,02% CO</u>	<u>-60</u>	$\frac{3,85 \times 10^{-26}}{2,13 \times 10^{-24}}$ (acero B) <u><math>\frac{3,85 \times 10^{-26}}{2,13 \times 10^{-24}}</math></u> (acero E)	815 para el acero B 900 para el acero E	430 para el acero B 300 para el acero E
2	N <sub>2</sub> +5% H <sub>2</sub>	-60	550	<u>0,05</u>	N <sub>2</sub> +5%H <sub>2</sub> <u>&lt;0,02% CO</u>	<u>-40</u>	$\frac{9,11 \times 10^{-24}}{7,91 \times 10^{-23}}$ (acero A) <u><math>\frac{9,11 \times 10^{-24}}{7,91 \times 10^{-23}}</math></u> (acero C)	825 para el acero A 870 para el acero C	300
3	N <sub>2</sub> +5% H <sub>2</sub>	-60	550	1,0	N <sub>2</sub> +>5%H <sub>2</sub> >0,2%CO	-15	$1,32 \times 10^{-20}$	870	300
4	N <sub>2</sub> +5H <sub>2</sub>	-60	715	3,6	N <sub>2</sub> +>5%H <sub>2</sub> 0,7% CO	+ 10	$6,60 \times 10^{-20}$	820	200
5	N <sub>2</sub> +5H <sub>2</sub>	-60	820	5,8	N <sub>2</sub> +>5%H <sub>2</sub> 1,2% CO	+ 10	$2,84 \times 10^{-18}$	900	300

Valores subrayados: no son según la invención

**[0069]** Las láminas de acero han sido soldadas por puntos de resistencia bajo una corriente alterna de 50 o 60 HZ y una fuerza de electrodo de 450-500 daN en diferentes condiciones según la Tabla 3. Los electrodos se colocan perpendicularmente a las láminas de acero. D3d designa, por ejemplo, una soldadura hecha del acero D recocido en la condición a la que se hace referencia como n.º 3, soldada según la condición d.

- 5 - al aplicar diferentes valores de intensidad, es posible determinar el intervalo de soldadura adecuado definido por  $I_{mín}$ , que es la intensidad mínima por encima de la cual se observa un fallo de extracción cuando la soldadura por puntos de resistencia se somete a una prueba de cizallamiento por tracción, e  $I_{máx}$ , que es la intensidad a la que comienza a observarse la expulsión de metal líquido en la soldadura por puntos de resistencia. La selección de la
- 10 intensidad en condiciones industriales a menudo se realiza alrededor de este último valor, ya que corresponde a un gran diámetro de pepita de soldadura que permite obtener altas propiedades de tracción de la soldadura. En el presente caso, la soldadura se ha realizado en  $I_{máx}$  y ligeramente por encima en el dominio de expulsión, es decir,  $I_{máx} + 10\%$ . Aunque la soldadura con intensidad comprendida entre  $I_{máx}$  e  $I_{máx} + 10\%$  aumenta la susceptibilidad a LME, esta condición se puede encontrar en algunos casos en la práctica industrial.
- 15 - La Tabla 3 también informa la secuencia de soldadura: por ejemplo 12-2-12 indica que la secuencia de soldadura se compone de 12 períodos de 20 ms durante los cuales fluye la corriente, («períodos calientes») seguidos de dos períodos de 20 ms durante los cuales la corriente no fluye («períodos fríos») y finalmente 12 períodos de flujo de corriente.
- Al soldar dos o tres láminas entre sí y crear una configuración de apilamiento, la sensibilidad al agrietamiento por
- 20 LME es mayor con un mayor espesor de apilamiento. Se realiza soldadura heterogénea, siendo la otra lámina de acero un acero dulce con una composición que contiene: 0,032 % de C, 0,008 % de Si, 0,222 % de Mn, 0,052 % de Al, 0,039 % de Cr y 0,012 % de N. El acero dulce se elige porque su soldadura por puntos necesita un nivel de corriente más alto para obtener soldaduras adecuadas que los aceros que tienen una tensión de tracción superior a 900 MPa. Este alto nivel de corriente induce una alta entrada de calor y, por consiguiente, induce más grietas LME durante la
- 25 soldadura de aceros de alta resistencia. Por lo tanto, se incrementa la severidad de las condiciones de soldadura. La Tabla 3 informa del espesor total de las pilas. En estos apilamientos, la soldadura se realiza de tal manera que la lámina de acero que tiene una resistencia a la tracción superior a 900 MPa tenga una superficie en contacto con un electrodo de soldadura. Las grietas eventuales son más propensas a producirse en la zona de hendidura creada por el electrodo de soldadura en la superficie de la lámina.

30

Tabla 3. Condiciones de soldadura por puntos de resistencia

Condición de soldadura	N.º de capas en el apilamiento	Espesor del apilamiento (mm)	Secuencia de soldadura	Intensidad de soldadura
a	2	3,2 mm	12-2-12 (60 Hz)	$I_{máx}$ e $I_{máx} + 10\%$ .
b	3	4,2 mm	12-2-12 (60 Hz)	$I_{máx}$ e $I_{máx} + 10\%$ .
c	3	4,9 o 5,1 mm	9-2-9-2-9-2 (50 Hz)	$I_{máx}$
d	3	4,9 o 5,1 mm	10-2-10-2-10-2 (50 Hz)	$I_{máx}$

**[0070]** La observación y la cuantificación de las grietas debidas a LME se han realizado en las siguientes condiciones: después del seccionado semitransversal y pulido fino de diez a veinte soldaduras, las secciones de

35 soldadura se han observado a través de un microscopio óptico con un aumento entre 10 y 1000. Se midió el número de grietas que tienen una profundidad superior a 100 micrómetros para cada soldadura, y el número medio de grietas LME más profundas que 100  $\mu$ m por punto de soldadura se ha calculado a lo largo de la serie de 20 soldaduras.

**[0071]** Se obtiene una alta resistencia al agrietamiento por LME cuando el número medio de grietas es inferior a 2 en el caso de soldadura con  $I = I_{máx}$  o cuando el número medio de grietas es inferior o igual a 2, en el caso de soldadura con  $I_{máx} + 10\%$ .

40

**[0072]** Las Tablas 4 y 5 muestran el número medio de grietas LME determinado en las condiciones de soldadura de  $I_{máx}$  o  $I_{máx} + 10\%$ , en relación con algunas características específicas de la composición de acero en la

45 zona D<sub>100</sub> bajo el recubrimiento Zn, tal como se midió a partir de GDOES. Además, la Tabla 4 informa la resistencia a la tracción mínima que se ha medido en el metal base.

Tabla 4: Características de la zona D<sub>100</sub> bajo recubrimiento Zn-Aparición de agrietamiento LME- Resistencia a la tracción de metal base

Soldadura	C <sub>medio(100)</sub> (%)	C <sub>medio(100)/C<sub>nom</sub></sub>	(I) (%)	(II) (%)	(III) (%)	Número medio de grietas/soldadura (>100 μm) a l <sub>máx</sub>	Número medio de grietas/soldadura (>100 μm) a l <sub>máx</sub> + 10 %	Resistencia mínima a la tracción del metal base (MPa)
D3d	0,112	0,511	0,155	0,280	0,314	1,52	n.e.	1180
F4a	0,006	0,033	0,051	0,187	0,192	0	0	980
F4b	0,006	0,033	0,051	0,187	0,192	1	1,33	980
E5a	0,065	0,177	0,131	0,281	0,319	0	0	1470
E5b	0,065	0,177	0,131	0,281	0,319	1	2	1470
B1c	0,201	0,942	0,220	0,352	0,365	2,10	n.e.	980
E1a	0,283	0,764	0,349	0,499	0,537	2	3	1470
E1b	0,283	0,764	0,349	0,499	0,537	2,66	6.5	1470
A2c	0,170	0,841	0,211	0,343	0,365	2,67	n.e.	1050
C2d	0,178	0,813	0,236	0,380	0,411	3,45	n.e.	1180

$$(I) = C_{\text{medio}(100)} + Si_{\text{medio}(100)}/32$$

$$(II) = C_{\text{medio}(100)} + (Si_{\text{medio}(100)}/32) + (Mn_{\text{medio}(100)}/14)$$

$$(III) = C_{\text{medio}(100)} + (Si_{\text{medio}(100)}/32) + (Mn_{\text{medio}(100)}/14) - (Al_{\text{medio}(100)}/48) + (Cr_{\text{medio}(100)}/11)$$

Valores subrayados: no son según la invención,  
n.e.: no evaluado.

Tabla 5: Características de Mn y Si en la zona D<sub>100</sub> bajo recubrimiento de Zn-Aparición de agrietamiento LME

Soldadura	d <sub>Mn<sub>mín</sub></sub> (µm)	d <sub>Mn<sub>mín</sub></sub> / (Mn <sub>mín</sub> / Mn <sub>nom</sub> )	d <sub>Si<sub>mín</sub></sub> (µm)	d <sub>Si<sub>mín</sub></sub> / (Si <sub>mín</sub> / Si <sub>nom</sub> )	Número medio de grietas/soldadura (>100 µm) a l <sub>máx</sub>	Número medio de grietas /soldadura (>100 µm) a l <sub>máx</sub> + 10 %
D3d	2,2	11,3	4,2	4,2	1,52	n.e.
F4a	8,9	14,4	9,5	11,3	0	0
F4b	8,9	14,4	9,5	11,3	1	1,33
E5a	13,7	30	16,0	20,8	0	0
E5b	13,7	30	16,0	20,8	1	2
B1c	<u>0,3</u>	<u>0,7</u>	<u>0,3</u>	<u>0,3</u>	<u>2,10</u>	n.e.
E1a	<u>0,8</u>	<u>0,8</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
E1b	<u>0,8</u>	<u>0,8</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>2,66</u>	<u>6,5</u>
A2c	<u>0,4</u>	<u>0,9</u>	<u>0,8</u>	<u>1,1</u>	<u>2,67</u>	n.e.
C2d	<u>0,6</u>	<u>1,5</u>	n.e.	n.e.	<u>3,45</u>	n.e.

Valores subrayados: no son según la invención,  
n.e.: no evaluado.

- 5 **[0073]** Tal como se observa en la tabla 4, las composiciones y las condiciones de recocido han hecho posible la fabricación de láminas de acero recubiertas con Zn o aleación de Zn con alta conformabilidad y que tienen una resistencia a la tracción de al menos 900 MPa en todos los casos. Sin embargo, estas láminas no tienen la misma resistencia al agrietamiento por LME: Las láminas de acero D3, F4, E5 se han fabricado según las condiciones de la invención. Por lo tanto, los contenidos medios de C, Mn, Si y Cr en la zona D<sub>100</sub> se reducen hasta tal punto que es menos probable que se produzca el agrietamiento por LME, incluso en las condiciones de soldadura a l<sub>máx</sub>+ 10 %.
- 10 **[0074]** Las condiciones de recocido han creado una zona D<sub>100</sub> con un gradiente en Mn y en Si. La Tabla 5 muestra también que para estos aceros, los perfiles de Mn y Si muestran que la ubicación del mínimo en Si y en el contenido de Mn es más de 1 µm bajo el recubrimiento de Zn, y tal que d<sub>Si<sub>mín</sub></sub> / (Si<sub>mín</sub> / Si<sub>nom</sub>) > 4 y d<sub>Mn<sub>mín</sub></sub> / (Mn<sub>mín</sub> / Mn<sub>nom</sub>) > 8. La creación de esta zona suficientemente agotada en Si y en Mn, ubicada a una distancia suficiente del recubrimiento de Zn, permite mejorar la resistencia a LME.
- 15 **[0075]** En comparación, las condiciones de recocido de las láminas B1, E1, A2, C2, no corresponden a la invención. Por lo tanto, la descarburación y las modificaciones de la composición en Si, Mn, Cr y Al no son suficientes para obtener suficiente resistencia a LME.
- 20 **[0076]** Por lo tanto, debido a sus altas propiedades mecánicas y alta resistencia al agrietamiento por LME en la soldadura por puntos de resistencia, las láminas de acero de alta resistencia fabricadas según la invención se pueden usar con beneficio para la fabricación de piezas estructurales para vehículos automotores.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de una lámina de acero recubierta de zinc o de aleación de zinc con una resistencia a la tracción superior a 900 MPa, para la fabricación de soldaduras por puntos de resistencia que contengan en promedio no más de dos grietas de fragilización por metal líquido por soldadura con una profundidad de 100  $\mu\text{m}$  o más, que comprende las etapas sucesivas de:
- proporcionar una lámina de acero laminada en frío, cuya composición nominal contiene, en porcentaje en peso:
    - 10  $0,07 \% \leq C \leq 0,5 \%$
    - $0,3 \% \leq \text{Mn} \leq 5 \%$
    - $0,010 \% \leq \text{Al} \leq 1 \%$
    - $0,010 \% \leq \text{Si} \leq 2,45 \%$
    - con  $0,35 \% \leq (\text{Si} + \text{Al}) \leq 2,5 \%$ ,
    - 15  $0,001 \% \leq \text{Cr} \leq 1,0 \%$
    - $0,001 \% \leq \text{Mo} \leq 0,5 \%$
    - y opcionalmente
    - $0,005 \% \leq \text{Nb} \leq 0,1 \%$
    - $0,005 \% \leq \text{V} \leq 0,2 \%$
    - 20  $0,005 \% \leq \text{Ti} \leq 0,1 \%$
    - $0,0001 \% \leq \text{B} \leq 0,004 \%$
    - $0,001 \% \leq \text{Cu} \leq 0,5 \%$
    - $0,001 \% \leq \text{Ni} \leq 1,0 \%$ ,
  - 25 siendo el resto hierro e impurezas inevitables de la fundición, en contenidos tales como:
    - $\text{S} < 0,003 \%$
    - $\text{P} < 0,02 \%$
    - $\text{N} < 0,008 \%$ ,
  - 30
    - calentar dicha lámina de acero laminada en frío hasta una temperatura  $T_1$  comprendida entre  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{Ac}_1+50 \text{ }^\circ\text{C}$  en una zona de horno con una atmósfera A1 que contiene del 2 al 15 % de hidrógeno en volumen, siendo el resto nitrógeno e impurezas inevitables, de modo que el hierro no se oxida, a continuación
    - 35 - añadir en la atmósfera del horno, al menos un elemento seleccionado de vapor de agua u oxígeno con una tasa de flujo de inyección Q mayor que  $0,07 \text{ } \%/h \times \alpha$  siendo  $\alpha$  igual a 1 si dicho elemento es vapor de agua o igual a 0,52 si dicho elemento es oxígeno, a una temperatura  $T \geq T_1$ , para obtener una atmósfera A2 con un punto de rocío DP2 comprendido entre  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$  y la temperatura  $T_e$  del punto de rocío de equilibrio hierro/óxido de hierro, en el que la tasa de inyección Q es el volumen inyectado de vapor de agua u oxígeno por hora dividido entre el volumen del horno entre la ubicación de inyección de vapor de agua u oxígeno, y el final de la sección del horno calentada a la
    - 40 temperatura de remojo  $T_2$ ,
    - calentar la lámina desde dicha temperatura  $T_1$  hasta una temperatura  $T_2$  comprendida entre  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  en una zona de horno bajo una atmósfera A2 de nitrógeno que contiene del 2 al 15 % de hidrógeno, más del 0,1 % de CO en volumen, con una presión parcial de oxígeno superior a  $10^{-21} \text{ atm.}$ , en el que la duración  $t_D$  de dicho calentamiento de la lámina desde la temperatura  $T_1$  hasta el final del remojo a la temperatura  $T_2$  está comprendida
    - 45 entre 100 y 500 s,
    - poner a remojo la lámina en  $T_2$ , a continuación
    - enfriar la lámina a una velocidad comprendida entre 10 y  $400 \text{ }^\circ\text{C/s}$ , a continuación - recubrir la lámina con recubrimiento de zinc o aleación de zinc.
  - 50 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el punto de rocío DP2 está comprendido entre -10 y  $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ .
  - 3. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha atmósfera A2 contiene más del 0,2 % de CO en volumen.
  - 55 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha temperatura  $T_2$  está comprendida entre  $750$  y  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , y en el que la atmósfera A3 contiene de entre 3 a 5 % en volumen de  $\text{H}_2$ .
  - 5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que después de dicho remojo, la
  - 60 lámina de acero se enfría hasta una temperatura  $T_3$  comprendida entre  $\text{Ms}$  y  $\text{Ms}+150 \text{ }^\circ\text{C}$ , y se mantiene en  $T_3$  durante al menos 40 s, para obtener una lámina de acero de bainita libre de carburo.
  - 6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicha temperatura  $T_3$  está comprendida entre  $\text{Ms} +10 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{Ms} +150 \text{ }^\circ\text{C}$ .
  - 65

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que después de dicho enfriamiento, la lámina de acero se enfría hasta una temperatura QT entre Ms-5 °C y Ms-170 °C, opcionalmente se mantiene en QT durante un tiempo comprendido entre 2 y 8 s, a continuación se recalienta hasta una temperatura T4 entre 350 y 550 °C, preferentemente entre 350 y 490 °C, para obtener martensita dividida.

5 8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la microestructura de acero contiene austenita retenida en una cantidad no superior al 20 %.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho recubrimiento se realiza por inmersión en caliente.

10

10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho recubrimiento se realiza mediante galvanoplastia.

11. Una lámina de acero recubierta de zinc o aleación de zinc con una resistencia a la tracción superior a 15 900 MPa para la fabricación de soldaduras por puntos de resistencia que contengan en promedio no más de dos grietas de fragilización por metal líquido con una profundidad de 100 µm o más por soldadura, que comprende un sustrato de acero, cuya composición nominal contiene, en porcentaje en peso:

20 0,07 % ≤ C ≤ 0,5 %  
 0,3 % ≤ Mn ≤ 5 %  
 0,010 % ≤ Al ≤ 1 %  
 0,010 % ≤ Si ≤ 2,45 %  
 con 0,35 % ≤ (Si + Al) ≤ 2,5 %,  
 0,001 % ≤ Cr ≤ 1,0 %  
 25 0,001 % ≤ Mo ≤ 0,5 %  
 y opcionalmente  
 0,005 % ≤ Nb ≤ 0,1 %  
 0,005 % ≤ V ≤ 0,2 %  
 0,005 % ≤ Ti ≤ 0,1 %  
 30 0,0001 % ≤ B ≤ 0,004 %  
 0,001 % ≤ Cu ≤ 0,5 %  
 0,001 % ≤ Ni ≤ 1,0 %,

siendo el resto hierro e impurezas inevitables de la fundición, en contenidos tales como:

35

S < 0,003 %  
 P < 0,02 %  
 N < 0,008 %,

40 y una zona D<sub>100</sub> comprendida inmediatamente entre 0 y 100 micrómetros bajo dicho recubrimiento de zinc o aleación de zinc, en el que el contenido medio de carbono C<sub>medio(100)</sub> satisface en dicha zona D<sub>100</sub>:

$$C_{\text{medio}(100)} / C_{\text{nom}} < 0,6,$$

45 siendo C<sub>medio(100)</sub> el contenido medio de C en dicha zona D<sub>100</sub>, siendo C<sub>nom</sub> el contenido nominal de C del acero, y:

$$C_{\text{medio}(100)} + (Si_{\text{medio}(100)}) / 32 < 0,21\%,$$

siendo C<sub>medio(100)</sub> y Si<sub>medio(100)</sub> respectivamente el contenido medio de C y Si en dicha zona D<sub>100</sub>, expresado en % en peso.

50

12. Una lámina de acero según la reivindicación 11, en la que:

$$C_{\text{medio}(100)} + (Si_{\text{medio}(100)} / 32) + (Mn_{\text{medio}(100)} / 14) < 0,30\%,$$

55

siendo C<sub>medio(100)</sub>, Si<sub>medio(100)</sub> y Mn<sub>medio(100)</sub> respectivamente el contenido medio de C, Si y Mn en dicha zona D<sub>100</sub>, expresado en % en peso.

13. Una lámina de acero según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en la que:

60

$$C_{\text{medio}(100)} + (Si_{\text{medio}(100)} / 32) + (Mn_{\text{medio}(100)} / 14) - (Al_{\text{medio}(100)} / 48) + (Cr_{\text{medio}(100)} / 11) < 0,34\%,$$

siendo C<sub>medio(100)</sub>, Si<sub>medio(100)</sub>, Mn<sub>medio(100)</sub>, Al<sub>medio(100)</sub>, Cr<sub>medio(100)</sub> respectivamente el contenido medio de C, Si, Mn, Al, Cr en dicha zona D<sub>100</sub>, expresado en % en peso.

14. Una lámina de acero según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en la que el contenido de Mn no es constante en dicha zona  $D_{100}$  y en la que:

$$5 \quad d_{Mn\text{mín}} > 1 \text{ } \mu\text{m},$$

$d_{Mn\text{mín}}$  es la profundidad en  $D_{100}$  a la que el contenido de Mn es igual al valor mínimo  $Mn_{\text{mín}}$  en dicha zona y:

$$10 \quad d_{Mn\text{mín}} / (Mn_{\text{mín}}/Mn_{\text{nom}}) > 8,$$

siendo  $Mn_{\text{nom}}$  el contenido nominal de Mn del acero.

15. Una lámina de acero según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en la que el contenido de Si no es constante en dicha zona  $D_{100}$  y en la que:

$$15 \quad d_{Si\text{mín}} > 1 \text{ } \mu\text{m},$$

siendo  $d_{Si\text{mín}}$  la profundidad en  $D_{100}$  a la que el contenido de Si es igual al valor mínimo  $Si_{\text{mín}}$  en dicha zona y:

$$20 \quad d_{Si\text{mín}} / (Si_{\text{mín}}/Si_{\text{nom}}) > 4,$$

siendo  $Si_{\text{nom}}$  el contenido nominal de Si del acero.

16. Un procedimiento de fabricación de una soldadura por puntos de resistencia que contiene no más de dos grietas de fragilización por metal líquido con una profundidad de 100  $\mu\text{m}$  o más, que comprende las siguientes etapas sucesivas de:

- proporcionar al menos dos láminas de acero recubiertas de zinc o aleación de zinc según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, cuyo espesor está comprendido entre 0,5 y 2,5 mm, a continuación - superponer parcialmente al menos dichas láminas de acero recubiertas de zinc o aleación de zinc, a continuación
- 30 - aplicar una fuerza comprendida entre 350 y 500 daN por medio de electrodos colocados perpendicularmente y en los lados exteriores de las láminas superpuestas, a continuación
- soldar las láminas de acero con una intensidad  $I$  comprendida entre  $I_{\text{mín}}$  y  $1,10 I_{\text{máx}}$ , siendo  $I_{\text{mín}}$  la intensidad mínima por encima de la cual se observa un fallo de extracción cuando la soldadura por puntos de resistencia se somete a una prueba de cizallamiento por tracción, siendo  $I_{\text{máx}}$  la intensidad a la que comienza a observarse la
- 35 expulsión de metal líquido en la soldadura por puntos de resistencia.

17. Uso de una lámina de acero según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15 para la fabricación de piezas estructurales de vehículos automotores.