



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 317 629**

⑤1 Int. Cl.:

C22C 38/26 (2006.01)

C22C 38/22 (2006.01)

C22C 38/24 (2006.01)

C22C 38/28 (2006.01)

C22C 38/30 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **07290039 .2**

⑨6 Fecha de presentación : **11.01.2007**

⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1818422**

⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **15.08.2007**

⑤4 Título: **Acero inoxidable ferrítico con 19 % de cromo estabilizado con niobio.**

③0 Prioridad: **09.02.2006 EP 06290231**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

⑦3 Titular/es: **ArcelorMittal-Stainless France**
1-5, rue Luigi Cherubini
93200 Saint-Denis, FR

⑦2 Inventor/es: **Chassagne, Francis y**
Santacreu, Pierre-Olivier

⑦4 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Acero inoxidable ferrítico con 19% de cromo estabilizado con niobio.

5 La invención se refiere a un acero inoxidable ferrítico, con 19% Cr estabilizado con niobio, y su utilización para piezas sometidas a elevadas temperaturas, en particular a más de 950-1000°C.

10 Para ciertas aplicaciones tales como las piezas situadas en las partes calientes de las líneas de escape para el automóvil, se busca simultáneamente una buena resistencia a la oxidación y un buen comportamiento mecánico a una alta temperatura: características mecánicas elevadas, buenos comportamientos a la fluencia y la fatiga térmica. El comportamiento mecánico a una alta temperatura debe estar igualmente adaptado a los ciclos térmicos asociados a las fases de aceleración-desaceleración de los motores. Además ciertas partes tales como los colectores de gas de escape requieren una buena capacidad de formación en frío para ser conformados por plegado o hidroplastia.

15 Diferentes tipos de acero inoxidable austenítico o ferrítico han sido propuestos para responder a las exigencias específicas de las diferentes zonas de la línea de escape. Se ha notado en particular un desarrollo de ciertos tipos de aceros inoxidables ferríticos: esto se debe a que tiene un costo menos elevado que aquel de los aceros austeníticos o refractarios, así como a su mejor comportamiento a la oxidación cíclica, éste último punto resultante de una diferencia de coeficiente de dilatación entre el acero y la capa superficial de óxidos menor para los aceros ferríticos que para los aceros austeníticos. Se conocen así aceros inoxidables ferríticos al 17% Cr estabilizados con 0,14% de titanio y 0,5% de niobio (tipo EN 1.4509, AISI 441). Este tipo de matiz sin embargo no está adaptado a las partes más calientes de las líneas de escape cuando las temperaturas son superiores a 950°C, ya que su resistencia a la fluencia es insuficiente y la oxidación a una alta temperatura se produce de manera excesiva. Se conocen igualmente aceros inoxidables ferríticos al 14% Cr estabilizados con 0,5% de niobio sin titanio (tipo EN 1.4595). Estos presentan un comportamiento a una alta temperatura equivalente a aquella de los tipos precedentes, pero una mejor aptitud para la conformación. Sin embargo la temperatura máxima de utilización sigue siendo 950°C. Según EP-AI-1083241 una precipitación fija a los niveles de las juntas del grano de la fase Fe_2Nb_3 asegura un buen comportamiento a la fluencia para un acero ferrítico con bajo cromo. La influencia de Nb no combinado sobre las propiedades mecánicas como la fluencia de los aceros ferríticos es señalada en los documentos US-A-4726853 ó EP-AI-478790.

30 La presente invención tiene como propósito resolver los problemas mencionados más arriba. Pretende en particular poner a disposición un acero inoxidable ferrítico que presenta un buen comportamiento al calor, lo que quiere decir una resistencia elevada a la fluencia, a la fatiga térmica y a la oxidación a temperaturas de oxidación periódica superiores a 950°C así como una aptitud a la conformación en frío cercana a la de los tipos existentes. Para este propósito, la invención tiene como objeto una plancha de acero inoxidable ferrítico cuya composición comprende, las proporciones siendo expresadas en peso: $C \leq 0,03\%$, $Mn \leq 1\%$, $0,3 \leq Si \leq 1\%$, $S \leq 0,01\%$, $P \leq 0,04\%$, $18\% \leq Cr \leq 22\%$, $Ni \leq 0,5\%$, $Mo \leq 2,5\%$, $Cu \leq 0,5\%$, $Ti \leq 0,02\%$, $Zr \leq 0,02\%$, $Al \leq 0,02\%$, $0,2\% \leq Nb \leq 1\%$, $V \leq 0,2\%$, $N \leq 0,03\%$, $0,005\% \leq Co \leq 0,05\%$, $Sn \leq 0,05\%$, el resto de la composición estando constituida por hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración, las proporciones de titanio, aluminio y circonio satisfaciendo la relación: $Ti + Al + Zr \leq 0,030\%$, las proporciones de silicio y cromo satisfaciendo la relación: $Cr + 5 Si \geq 20\%$, las proporciones de niobio, carbono, nitrógeno y molibdeno satisfaciendo la relación: $Mo + 3(Nb-7C-7N) \geq 1,5\%$, las proporciones de titanio y vanadio satisfaciendo la relación: $V + 10 Ti \geq 0,06\%$.

45 Preferentemente, la plancha de acero contiene una precipitación intergranular que comprende al menos 80% de compuestos Fe_2Nb_3 cúbicos.

Preferentemente además, la fracción lineal f de las juntas de granos ferríticos que presenta una precipitación de compuestos Fe_2Nb_3 cúbicos, es superior o igual al 5%.

50 Según un modo preferido, la estructura es enteramente recrystalizada y el tamaño promedio de grano ferrítico del acero está comprendido entre 10 y 60 micrómetros.

La invención tiene igualmente como objeto un procedimiento de fabricación de una plancha de acero inoxidable ferrítico, de acuerdo al cual:

- 55
- se aprovisiona un acero de composición descrita más arriba,
 - se procede a la colada de un semiproducto a partir de este acero,

60

 - se lleva el semiproducto a una temperatura superior a 1000°C,
 - se lamina al calor el semiproducto de forma que se obtenga una plancha laminada al calor,
 - se lamina en frío la plancha, y después

65

 - se recoce la plancha laminada en frío a una temperatura T_R comprendida entre 1030 y 1130°C y una duración t_R comprendida entre 10 segundos y 3 minutos.

ES 2 317 629 T3

Los parámetros T_R y t_R son escogidos de tal forma que se obtenga una estructura completamente recrystalizada con un tamaño de grano comprendido entre 10 y 60 micrómetros.

5 La invención tiene igualmente como objeto la fabricación de una pieza según la cual se aprovisiona una plancha de acero inoxidable ferrítico fabricada según el procedimiento mencionado más arriba, se forma la plancha para obtener una pieza, y después se somete la pieza a uno ó mas ciclos térmicos en un campo de temperaturas comprendidas entre 650 y 1050°C con una duración acumulada superior a 30 minutos.

10 La invención tiene igualmente como objeto la utilización de una plancha de acero según las características descritas más arriba, para la fabricación de piezas sometidas a una temperatura de utilización periódica superior a 950°C, y especialmente de colectores de escape de gas de combustión en el campo del automóvil, de quemadores, de intercambiadores de calor, de envolturas de turbocompresores, o de calderas.

15 Otras características y ventajas de la invención aparecerán en el curso de la descripción dada más abajo a modo de ejemplo y hecha con referencia a las figuras anexas siguientes:

- La figura 1 define esquemáticamente la fracción lineal f de las juntas de granos ferríticos que comprende una precipitación de Fe_2Nb_3 cúbicos.

20 - La figura 2 presenta la influencia de la fracción f sobre el comportamiento en la fluencia.

- La figura 3 presenta una observación en Microscopía Electrónica de Transmisión de precipitados cúbicos Fe_2Nb_3 en una plancha laminada en frío y recocida de un acero de acuerdo a la invención, después de un tratamiento de 100 h a 1000°C.

25 - Las figuras 4 y 5 presentan respectivamente clichés de difracción electrónica y clichés teóricos de acuerdo al eje de zona de estos precipitados Fe_2Nb_3 .

30 - La figura 6 presenta una observación en Microscopía Electrónica de Transmisión de precipitados hexagonales Fe_2Nb en una plancha laminada en frío y recocida de un acero de referencia, después de un tratamiento de 100 h a 1000°C.

35 - Las figuras 7 y 8 presentan respectivamente clichés de difracción electrónica y clichés teóricos de acuerdo al eje de zona de esos precipitados Fe_2Nb .

En lo que concierne a la composición química del acero, el carbono aumenta las características mecánicas a alta temperatura, en particular la resistencia a la fluencia. Sin embargo dada su solubilidad tan débil en la ferrita, el carbono tiende a precipitarse en forma de carburos $M_{23}C_6$ ó M_7C_3 a una temperatura inferior a 900°C aproximadamente. Esta precipitación generalmente situada en las juntas de los granos puede conducir a un empobrecimiento en cromo en la vecindad de sus juntas y así pues a una sensibilización a la corrosión intergranular. Esta sensibilización se puede encontrar en particular en las Zonas Afectadas por el Calor en soldadura que han sido recalentadas a una temperatura muy alta. La proporción de carbono debe pues ser limitada a 0,03% para obtener una resistencia satisfactoria a la corrosión intergranular así como para no disminuir la capacidad de formación. Además, la proporción de carbono debe satisfacer una relación con el molibdeno, el niobio y el nitrógeno, como será explicado después.

El manganeso incrementa las características mecánicas. Más allá de 1% en peso, la cinética de oxidación al calor se vuelve sin embargo muy rápida y una capa de óxido menos compacta se desarrolla, formada de espinela con bromita.

50 Como el cromo, el silicio es un elemento muy eficaz para incrementar la resistencia a la oxidación durante los ciclos térmicos. Para asegurar ese rol, es necesaria una proporción mínima de 0,3% en peso. Los inventores han puesto igualmente en evidencia que las proporciones ponderales en cromo y en silicio deben obedecer a la relación: $Cr + 5 Si \geq 20\%$, de forma que se obtenga una buena resistencia a la oxidación cíclica a 1000°C.

55 Sin embargo, para no disminuir la aptitud al laminado al calor y a la conformación en frío, la proporción de silicio debe estar limitada a 1% en peso.

60 El azufre y el fósforo son impurezas que disminuyen la ductilidad al calor y la capacidad de formación. El fósforo segrega fácilmente a las juntas del grano y disminuye su cohesión. A este efecto, las proporciones de azufre y fósforo deben ser respectivamente inferiores o iguales a 0,01 y 0,04% en pesos.

El cromo es un elemento esencial para la estabilización de la fase ferrítica y para incrementar la resistencia a la oxidación. En conexión con los otros elementos de la composición, su proporción mínima debe ser superior o igual a 18% a fin de obtener una estructura ferrítica a cualquier temperatura y obtener una buena resistencia a la oxidación cíclica. Su proporción máxima no puede sin embargo exceder de 22% bajo pena de aumentar excesivamente la resistencia mecánica al ambiente y de disminuir consecutivamente la aptitud a la conformación.

ES 2 317 629 T3

El níquel es un elemento de gammageno que aumenta la ductilidad del acero. A fin de conservar una estructura monofásica ferrítica, su proporción debe ser inferior o igual a 0,5% en peso.

El molibdeno incrementa no solamente la resistencia a una alta temperatura sino también la resistencia a la oxidación. Sin embargo, más allá de 2,5% en peso de Mo, el límite de elasticidad y la resistencia a la temperatura ambiente son incrementadas de forma excesiva, la ductilidad y la aptitud a la conformación disminuyen. Como se verá más adelante, el molibdeno debe satisfacer igualmente una relación conjuntamente con el niobio, el carbono y el nitrógeno, para obtener una resistencia mecánica y una resistencia a la fluencia satisfactorias a 1000°C así como una resistencia a la fatiga térmica entre 100 y 1000°C.

El cobre tiene un efecto endurecedor en caliente. En cantidad excesiva, disminuye sin embargo la ductilidad durante el laminado en caliente. A este efecto, la proporción de cobre debe ser entonces inferior o igual a 0,5% en peso.

Los inventores han puesto en evidencia que las proporciones de titanio, aluminio y circonio deben ser conjuntamente limitadas a fin de obtener una precipitación más intensa de Fe_2Nb_3 cúbicos: esta precipitación de compuestos intermetálicos que intervienen a alta temperatura, permite obtener un buen comportamiento a la oxidación cíclica y a la fluencia a 1000°C. Para este propósito, las proporciones ponderales en Ti, Zr, Al, deben estar limitadas a 0,02% cada una, y la suma de sus proporciones debe ser tal que: $\text{Ti} + \text{Al} + \text{Zr} \leq 0,030\%$. En el caso contrario, el niobio precipita, no en forma de Fe_2Nb_3 , sino a partir de 650°C en forma de compuestos Fe_2Nb , menos eficaces para resistir a la fluencia.

El niobio es un elemento importante de la invención. Usualmente, este elemento puede ser utilizado como elemento estabilizador en los aceros inoxidables ferríticos: en efecto, el fenómeno de sensibilización mencionado más arriba puede ser evitado por la adición de elementos que forman carburos o carbonitruros muy estables térmicamente. De esta forma, se reduce lo más posible el carbono y el nitrógeno en solución y se evita así una precipitación ulterior de carburos y de nitruros de cromo. El niobio (así como el titanio y, en menor medida, el circonio y el vanadio) fija entonces de forma estable el carbono y el nitrógeno.

Pero el niobio se combina igualmente con el hierro para formar ciertos compuestos intermetálicos en el intervalo 650°C-1050°C: los inventores han puesto en evidencia que una precipitación intergranular de Fe_2Nb_3 cúbico que interviene a una alta temperatura podría aprovecharse para aumentar las propiedades mecánicas al calor. Esto necesita sin embargo las condiciones siguientes:

Si la proporción en Nb total del acero es inferior a 0,2%, el acero está insuficientemente estabilizado y la cantidad de Fe_2Nb_3 precipitada es insuficiente para obtener las propiedades pretendidas a una alta temperatura.

Para obtener esta precipitación favorable del niobio, los inventores han puesto en evidencia igualmente la importancia de la proporción en niobio efectiva, designada por ΔNb : el niobio efectivo designa la cantidad de niobio en solución sólida disponible para precipitar con el hierro, creando la hipótesis de que el carbono y el nitrógeno han precipitado totalmente con el niobio bajo forma de carbonitruros NbCN . En esas condiciones: $\Delta\text{Nb} = \text{Nb} - 7\text{C} - 7\text{N}$.

Para garantizar una resistencia mecánica y una resistencia a la fluencia a 1000°C satisfactorias, así como una resistencia a la fatiga térmica entre 100°C y 1000°C, los inventores han puesto en evidencia que las proporciones en Mo y en ΔNb debían exceder un valor particular de forma que:

$$\text{Mo} + 3\Delta\text{Nb} = \text{Mo} + 3(\text{Nb} - 7\text{C} - 7\text{N}) \geq 1,5\%.$$

Sin embargo, conviene por otra parte limitar las adiciones de niobio: Cuando la proporción de niobio es superior a 1% en pesos, el endurecimiento obtenido es muy importante, el acero es menos fácilmente deformable y la recrystalización después del laminado en frío es más difícil.

El vanadio es un elemento que aumenta la resistencia a una alta temperatura. A fin de asegurar una adherencia satisfactoria de la capa de óxido formada durante la utilización a una alta temperatura y de garantizar un buen comportamiento a la oxidación, los inventores han puesto en evidencia que las proporciones de titanio y vanadio deben satisfacer la relación: $\text{V} + 10 \text{Ti} \geq 0,06\%$. Conviene sin embargo limitar la proporción de vanadio a 0,2% para no disminuir la capacidad de formación.

Como el carbono, el nitrógeno aumenta las características mecánicas. Sin embargo, el nitrógeno tiende a precipitar a las juntas del grano en forma de nitruros, reduciendo así la resistencia a la corrosión. A fin de limitar los problemas de sensibilización, la proporción de nitrógeno debe ser inferior o igual a 0,03%.

El cobalto es un elemento endurecedor en caliente pero que degrada la capacidad de formación: A este efecto su proporción debe estar comprendida entre 0,005% y 0,05% en pesos.

A fin de evitar los problemas de forjado en caliente, la proporción de estaño debe ser inferior o igual a 0,05%.

De acuerdo a la invención, el tamaño promedio de grano del acero en estado de entrega está comprendido entre 10 y 60 micrómetros, la precipitación ulterior de compuestos intermetálicos que permiten también estabilizar el tamaño de grano después de la utilización. Un tamaño de grano inferior a 10 micrómetros tiene un efecto nefasto sobre la fluencia intergranular. Un tamaño de grano superior a 60 micrómetros conducirá a la aparición de irregularidades de superficie antiestéticas, o “piel de naranja”, después de la conformación a la temperatura ambiente.

Los aceros de acuerdo a la invención incluyen una precipitación intergranular de compuestos Fe_2Nb_3 de estructura cúbica, después de un tratamiento térmico comprendido entre 650°C y 1050°C durante un tiempo superior a 30 minutos. De acuerdo a la invención, los precipitados Fe_2Nb_3 son muy mayoritarios entre los otros precipitados intergranulares, lo que quiere decir que representan más del 80% de la población intergranular. La naturaleza y la repartición de esos precipitados son muy favorables para resistir a la fluencia, en comparación con los precipitados Fe_2Nb , o fases de Lavas. Los compuestos Fe_2Nb que precipitan en forma intra o intergranular son sólo estables hasta 950°C , contrariamente a los precipitados Fe_2Nb_3 que son estables hasta 1050°C .

De acuerdo a la invención, la estructura del acero en el estado de entrega está totalmente recrystalizada: de manera que, la precipitación ulterior de los compuestos Fe_2Nb_3 interviene de forma muy homogénea.

Los inventores han puesto en evidencia que la eficacia de los compuestos Fe_2Nb_3 cúbicos era particularmente incrementada cuando la fracción lineal de las juntas de granos ferríticos que presentaban una precipitación de esos compuestos, era superior o igual a 5%. La definición de ésta fracción lineal f se muestra en la figura 1: Si se considera un grano particular donde el contorno está limitado por granos sucesivos de longitud $L_1, L_2, \dots, L_i$, las observaciones en microscopía electrónica muestran que ese grano puede comprender precipitados Fe_2Nb_3 a lo largo de las juntas sobre una longitud $d_1, \dots, d_i, \dots$. Considerando una superficie(S) estadísticamente representativa de la micro-estructura, por ejemplo compuesta por más de 50 granos, se define la fracción lineal incluyendo los precipitados de Fe_2Nb_3 por la expresión f:

$$f = \frac{\sum_{(S)} d_i}{\sum_{(S)} L_i}$$

$\sum_{(S)} d_i$ designa la longitud total de las juntas de granos incluyendo los precipitados Fe_2Nb_3 , relativamente en la superficie(S) considerada. $\sum_{(S)} L_i$ representa la longitud total de las juntas de granos relativamente en la superficie(S) considerada.

La expresión f traduce entonces la tasa de recubrimiento de las juntas de granos ferríticos por una precipitación de Fe_2Nb_3 cúbicos. Los inventores han puesto en evidencia, como lo muestra la figura 2, que la resistencia a la fluencia después de una prueba llamada “sag-test”, era netamente muy mejorada cuando la fracción lineal de los precipitados Fe_2Nb_3 cúbicos era superior o igual a 5%: en esas condiciones, esos precipitados juegan un rol muy eficaz de anclaje de las juntas y aminoran la fluencia.

La conformación del procedimiento de fabricación de una plancha de acero inoxidable ferrítico de acuerdo a la invención podrá ser especialmente la siguiente:

- se aprovisiona un acero de composición de acuerdo a la invención

- se procede a la colada de un semiproducto a partir de este acero. Esta colada puede ser realizada en lingotes o también en forma de desbaste producido por colada continua (un espesor que va generalmente de algunas decenas de milímetros para los desbastes delgados hasta algunas centenas de milímetros para los desbastes clásicos) o de bandas delgadas para cilindros de acero contra-rotativos. Los semiproductos colados son llevados enseguida a una temperatura superior a 1000°C para alcanzar en cualquier punto una temperatura favorable a las deformaciones elevadas que va a sufrir el acero durante el laminado en caliente.

Se decapa y después se lamina la plancha en las condiciones usuales, aplicando por ejemplo una tasa de reducción de 30 a 90%. Se recoce a continuación la plancha laminada en frío a una temperatura T_R y una duración t_R .

Esos parámetros T_R y t_R son escogidos de tal manera que se obtiene una recrystalización completa con un tamaño promedio de grano ferrítico comprendido entre 10 y 60 micrómetros. Un incremento de T_R y t_R aumenta la tasa de recrystalización así como el tamaño promedio del grano. Una temperatura de T_R comprendida entre 1030 y 1130°C y un tiempo t_R comprendido entre 10 segundos y 3 minutos permiten obtener simultáneamente una recrystalización completa y un tamaño promedio de grano ferrítico comprendido entre 10 y 60 micrómetros.

En esta fase, la plancha de acero está en estado de entrega. Una pieza puede ser entonces fabricada a partir de esta plancha de acero poniendo en práctica los modelos usuales de deformación, tales como embutido, hidroplastia o plegado. Cuando se realiza la plancha de acero en estado de entrega con un tamaño de grano ferrítico comprendido entre 10 y 60 micrómetros, ésta presenta simultáneamente una buena resistencia a la fluencia durante su utilización a alta temperatura.

ES 2 317 629 T3

5 Durante la puesta en servicio ulterior de la pieza, uno o más ciclos térmicos en un campo de temperaturas comprendidas entre 650 y 1050°C con una duración acumulada superior a 30 minutos, conducen a una precipitación de Fe_2Nb_3 y un incremento de la resistencia a la fluencia. Esta resistencia es particularmente elevada cuando la fracción lineal f de las juntas de granos ferríticos que comprenden una precipitación de los compuestos Fe_2Nb_3 es superior o igual a 5%.

Ejemplo

10 A modo de ejemplo no limitativo, los resultados siguientes van a mostrar las características ventajosas conferidas por la invención.

15 Se han elaborado aceros donde la composición expresada en porcentaje ponderal, se muestra en la tabla 1 más abajo. Además de los aceros I1 a I4 de acuerdo a la invención, se ha indicado a modo de comparación la composición de aceros de referencia R1 a R6. Se ha puesto igualmente en la tabla 2, el valor de las expresiones: $\text{Ti} + \text{Al} + \text{Zr}$, $\text{Cr} + 5 \text{Si}$, $\text{Mo} + 3(\text{Nb}-7\text{C}-7\text{N})$, $\text{V} + 10 \text{Ti}$, para cada una de las composiciones de más arriba.

20 Después de la colada, los aceros han sido recalentados hasta una temperatura superior a 1000°C, laminados al calor hasta un espesor de 3 mm, decapados y después laminados en frío hasta un espesor de 1,5 mm. Las planchas de acero han sido a continuación recocidas a una temperatura de 1100°C con una duración de 30 segundos.

(Tabla pasa a página siguiente)

Cuadro 1: Composiciones de los aceros (% en pesos)

	Acero	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Zr	Al	Nb	V	N	Co	Sn
Invencción	I1	0,016	0,290	0,814	0,003	0,024	19,098	0,077	2,015	0,04	0,005	0,001	0,006	0,495	0,1	0,018	0,02	0,004
	I2	0,016	0,293	0,831	0,001	0,015	19,070	0,073	2,010	0,04	0,006	0,001	0,006	0,700	0,1	0,019	0,02	0,004
	I3	0,016	0,281	0,814	0,001	0,017	19,040	0,136	0,978	0,04	0,006	0,001	0,006	0,482	0,1	0,019	0,02	0,004
	I4	0,017	0,289	0,810	0,002	0,019	21,010	0,154	2,021	0,04	0,006	0,001	0,006	0,484	0,1	0,018	0,02	0,004
Referencia	R1	0,016	0,293	0,823	0,001	0,014	19,050	0,158	2,015	0,04	0,002	0,001	0,006	0,540	0,02	0,018	0,02	0,004
	R2	0,016	0,272	0,850	0,001	0,019	19,100	0,161	2,015	0,04	0,001	0,001	0,006	0,520	0,001	0,018	0,02	0,004
	R3	0,019	0,294	0,829	0,003	0,020	19,050	0,154	2,022	0,04	0,160	0,001	0,006	0,519	0,1	0,024	0,02	0,004
	R4	0,016	0,296	0,823	0,001	0,019	19,010	0,087	2,024	0,04	0,006	0,100	0,006	0,513	0,1	0,019	0,02	0,004
	R5	0,025	0,500	0,500	0,002	0,021	17,750	0,124	0,036	0,04	0,130	0,001	0,006	0,560	0,1	0,016	0,02	0,004
	R6	0,01	0,200	0,500	0,001	0,028	14,500	0,095	0,002	0,04	0,020	0,001	0,006	0,400	0,1	0,013	0,02	0,004
I = De acuerdo a la invención. R= Referencia																		
Valores subrayados: no conformes a la invención																		

TABLA 2

Valor de las expresiones: $Ti + Al + Zr$, $Cr + 5 Si$

	Acero	Ti+Al+Zr (%)	Mo+3(Nb-7C-7N) (%)	Cr+5xSi (%)	V+10Ti (%)
Invencción	I1	0,012	2,782	23,168	0,150
	I2	0,013	3,396	23,225	0,160
	I3	0,013	1,700	23,110	0,160
	I4	0,013	2,755	25,060	0,160
Referencia	R1	0,009	2,921	23,165	<u>0,040</u>
	R2	0,008	2,855	23,350	<u>0,011</u>
	R3	<u>0,167</u>	2,674	23,195	1,700
	R4	<u>0,112</u>	2,839	23,125	0,160
	R5	<u>0,137</u>	<u>0,855</u>	20,250	1,400
	R6	0,027	<u>0,725</u>	<u>17,000</u>	0,300
Mo+3(Nb-7C-7N), V +10 Ti, para las composiciones de la tabla 1					
Valores subrayados: no conformes a la invención					

La tabla 3 presenta el resultado de cierto número de pruebas efectuadas a altas temperaturas sobre los aceros u observaciones realizadas después de esos ciclos a altas temperaturas. Esas pruebas están destinadas a apreciar el comportamiento mecánico, particularmente en condiciones de utilización con temperatura superior o igual a 950°C.

- después de haber sometido las planchas de acero a una temperatura de 1000°C durante 100 h, se examina el estado de precipitación por Microscopía Electrónica de Transmisión. Los análisis por espectrometría con dispersión de energía (EDS) han sido efectuados para determinar los elementos que componen esos precipitados. Los clichés de difracción electrónica (figura 4) han sido comparados a los clichés teóricos de acuerdo al eje de zona (figura 5).
- Se efectuaron ensayos de tracción mecánica a 950°C y 1000°C de acuerdo a la norma ASTM E21-92, y medida la resistencia mecánica R_m . El comportamiento mecánico en caliente calor es considerado insuficiente cuando R_m es inferior a 18MPa a 950°C o cuando R_m es inferior a 10MPa a 1000°C.
- La resistencia a la fatiga térmica ha sido evaluada gracias a una prueba que consiste en someter una probeta abierta de 1,5mm de espesor a un ciclo térmico donde las temperaturas mínima y máxima son iguales a 100 y 1000°C. Se mide el número de ciclos hasta la ruptura. El resultado es considerado satisfactorio cuando el número de ciclos hasta la ruptura sobrepasa los 3500.
- El comportamiento a la fluencia fue medido por medio de un ensayo, llamado "sag-test": una muestra de 1,5mm de espesor colocada sobre dos apoyos puntuales separados 200 mm es llevada hasta 1000°C. Se mide la flecha después de 100 h de mantener la temperatura. El resultado es considerado no satisfactorio cuando la flecha excede 10 mm.
- La resistencia a la oxidación cíclica fue medida por la pérdida de masa, después de eliminar el óxido, de una probeta después de 600 ciclos entre la temperatura ambiente y 1000°C, donde el ciclo incluye un tiempo de mantenimiento de 20 minutos a 1000°C para una duración total del ciclo de 30 min. El resultado es insuficiente cuando la pérdida de Masa es superior a 40 g/cm².

TABLA 3

Resultados de las observaciones o de los ensayos efectuados sobre los aceros de la tabla 1

	Acero	Presencia intergranular de Fe_2Nb_3 cubicos >80%	Resistencia mecánica R_m a 950°C a 1000°C	Resistencia a la fatiga térmica entre 100°C y 1000°C	Cubierta al flujo a 1000°C-100h	Resistencia a la oxidación cíclica a 1000°C
Invención	I1	○	○	○	○	○
	I2	○	○	○	○	○
	I3	○	○	○	○	○
	I4	○	○	○	○	○
Referencia	R1	○	○	●	○	●
	R2	○	○	●	○	●
	R3	●	○	○	●	●
	R4	●	○	○	●	●
	R5	●	●	●	●	●
	R6	○	●	●	●	●



:Resultados satisfactorios



:Resultados no satisfactorios

En los aceros de acuerdo a la invención, la recrystalización es completa y el tamaño promedio del grano ferrítico está comprendido entre 10 y 60 micrómetros.

La figura 3 anexada ilustra los precipitados observados después de pruebas de fluencia a 1000°C en las coladas I1, I2, I3 e I4, de acuerdo a la invención. Se nota la presencia de precipitados intra y sobre todo intergranulares, recubriendo una gran parte de las juntas del grano ferríticos. Los análisis por espectrometría con dispersión de energía (EDS) y de longitud de onda (WDS) revelan que más del 80% de los precipitados están constituidos de niobio y de hierro, de estequiometría Fe_2Nb_3 , y que no contienen ni carbono ni nitrógeno. A fin de identificar esos precipitados, los clichés de difracción electrónica (figura 4) han sido comparados a los clichés teóricos de acuerdo al eje de la zona (figura 5): esos precipitados son compuestos intermetálicos Fe_2Nb_3 cúbicos, cuyo parámetro de malla es $a = 1,13$ nanómetros.

En comparación, la figura 6 presenta los precipitados observados en los aceros de referencia R3, R4 y R5. La tasa de recubrimiento de las juntas de los granos ferríticos por esos precipitados es muy débil después de las pruebas de fluencia a 1000°C. Los clichés experimentales de difracción electrónica y los clichés teóricos de acuerdo al eje de la zona de esos precipitados son mostrados respectivamente en las figuras 7 y 8. El análisis EDS y los exámenes de difracción revelan que se trata de precipitados de Fe_2Nb , o fase de Laves, de red hexagonal.

Los aceros I1 a I4 de acuerdo a la invención combinan buenas propiedades mecánicas al calor: resistencia mecánica, resistencia a la fluencia, a la fatiga térmica y a la oxidación cíclica.

Los aceros R1 y R2 presentan una combinación de titanio y de vanadio insuficiente: las resistencias a la oxidación cíclica y a la fatiga térmica no son satisfactorias en razón de la falta de adhesión de las capas de óxido con el acero sustrato.

En los aceros R3, R4 y R5 de referencia, las proporciones de Ti o de Zr, en Ti + Al + Zr son excesivas, lo que no permite la precipitación del niobio en forma de Fe_2Nb_3 : es al contrario de Fe_2Nb que precipita hacia 650-800°C durante la utilización a una alta temperatura. Estos precipitados relativamente bastos, presentes en poca cantidad en las juntas de los granos y totalmente remitidos en solución a temperaturas superiores a 950°C, son poco eficaces para mejorar el comportamiento a la fluencia. En comparación, los precipitados Fe_2Nb_3 de los aceros de acuerdo a la invención son más estables, aún a más de 950°C. Correlativamente el comportamiento a la fluencia y la resistencia a la oxidación cíclica de los aceros R3 a R5 son insuficientes.

ES 2 317 629 T3

El acero R5 tiene igualmente una proporción excesiva de titanio y una combinación (Ti + Al + Zr) no satisfactoria. Además, su combinación: Mo + 3ΔNb, es insuficiente. En consecuencia, el acero no presenta propiedades mecánicas satisfactorias a una alta temperatura, en particular de fluencia.

- 5 El acero R6 presenta una proporción insuficiente de cromo así como de las combinaciones: Mo + 3ΔNb, Cr + 5%Si. A pesar de la presencia de los compuestos Fe₂Nb₃, las propiedades de resistencia a la oxidación y las propiedades mecánicas a una alta temperatura son insuficientes.

- 10 Los aceros de acuerdo a la invención serán utilizados para la fabricación de piezas sometidas a una temperatura de utilización periódica superior a 950°C, y especialmente de colectores de escape de gas de combustión en el campo del automóvil, de quemadores, de intercambiadores de calor o envolturas de turbocompresores, de calderas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 317 629 T3

REIVINDICACIONES

1. Plancha de acero inoxidable ferrítico donde la composición incluye, las proporciones estando expresadas en pesos:

$$C \leq 0,03\%$$

$$Mn \leq 1\%$$

$$0,3 \leq Si \leq 1\%$$

$$S \leq 0,01\%$$

$$P \leq 0,04\%$$

$$18\% \leq Cr \leq 22\%$$

$$Ni \leq 0,5\%$$

$$Mo \leq 2,5\%$$

$$Cu \leq 0,5\%$$

$$Ti \leq 0,02\%$$

$$Zr \leq 0,02\%$$

$$Al \leq 0,02\%$$

$$0,2\% \leq Nb \leq 1\%$$

$$V \leq 0,2\%$$

$$N \leq 0,03\%$$

$$0,005\% \leq Co \leq 0,05\%$$

$$Sn \leq 0,05\%$$

siendo entendido que:

$$Ti + Al + Zr \leq 0,030\%$$

$$Cr + 5 Si \geq 20\%$$

$$Mo + 3(Nb - 7C - 7N) \geq 1,5\%$$

$$V + 10 Ti \geq 0,06\%$$

el resto de la composición estando constituido por hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración.

2. Pieza fabricada a partir de una plancha de acero de acuerdo a la reivindicación 1 **caracterizada** porque comprende una precipitación intergranular que incluye al menos 80% de compuestos Fe_2Nb_3 cúbicos

3. Pieza de acuerdo a la reivindicación 2, **caracterizada** porque la fracción lineal f de juntas del grano ferríticos que presentan una precipitación de compuestos Fe_2Nb_3 cúbicos, es superior o igual a 5%, la fracción está definida por

$$f = \frac{\sum_{(S)} di}{\sum_{(S)} Li}, \quad \sum_{(S)} di \text{ designa la longitud total de las juntas de granos que comprende los precipitados } Fe_2Nb_3 \text{ relativamente en la superficie (S) considerada y } \sum_{(S)} Li \text{ representa la longitud total de las juntas de granos.}$$

4. Plancha o pieza de acero de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde la estructura es enteramente recristalizada y el tamaño promedio del grano ferrítico está comprendido entre 10 y 60 micrómetros.

ES 2 317 629 T3

5. Procedimiento de fabricación de una plancha de acero inoxidable ferrítico, de acuerdo al cual:

- se aprovisiona un acero de composición de acuerdo a la reivindicación 1,

5 - se procede a la colada de un semiproducto a partir de este acero,

- se lleva el semiproducto a una temperatura superior a 1000°C,

10 - se lamina al calor el semiproducto de forma que se obtenga una plancha laminada en caliente,

- se lamina en frío dicha plancha, y después

15 - se recoce dicha plancha laminada en frío a una temperatura de T_R comprendida entre 1030 y 1130°C y una duración t_R comprendida entre 10 segundos y 3 minutos, para obtener una estructura completamente recrystalizada con un tamaño de grano ferrítico comprendido entre 10 y 60 micrómetros.

6. Procedimiento de fabricación de una pieza de acuerdo al cual se aprovisiona una plancha de acero inoxidable ferrítico fabricado de acuerdo a la reivindicación 5, y luego

20 - se forma dicha plancha para obtener una pieza, después

- se somete dicha pieza a uno ó mas ciclos térmicos en un campo de temperaturas comprendidas entre 650 y 1050°C con una duración acumulada superior a 30 minutos.

25 7. Utilización de la plancha de acero de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 4, o fabricada de acuerdo a un procedimiento de acuerdo a la reivindicación 5 para la fabricación de piezas sometidas a una temperatura de utilización periódica superior a 950°C, y especialmente de colectores de escape de gas de combustión en el campo automóvil, de quemadores, de intercambiadores de calor, de envolturas de turbocompresores, de calderas.

30

35

40

45

50

55

60

65

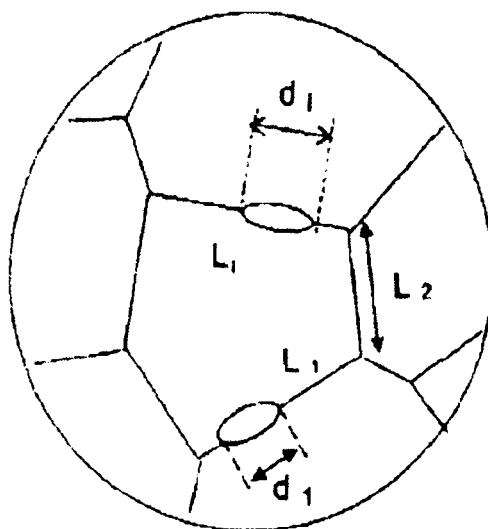


Figura 1

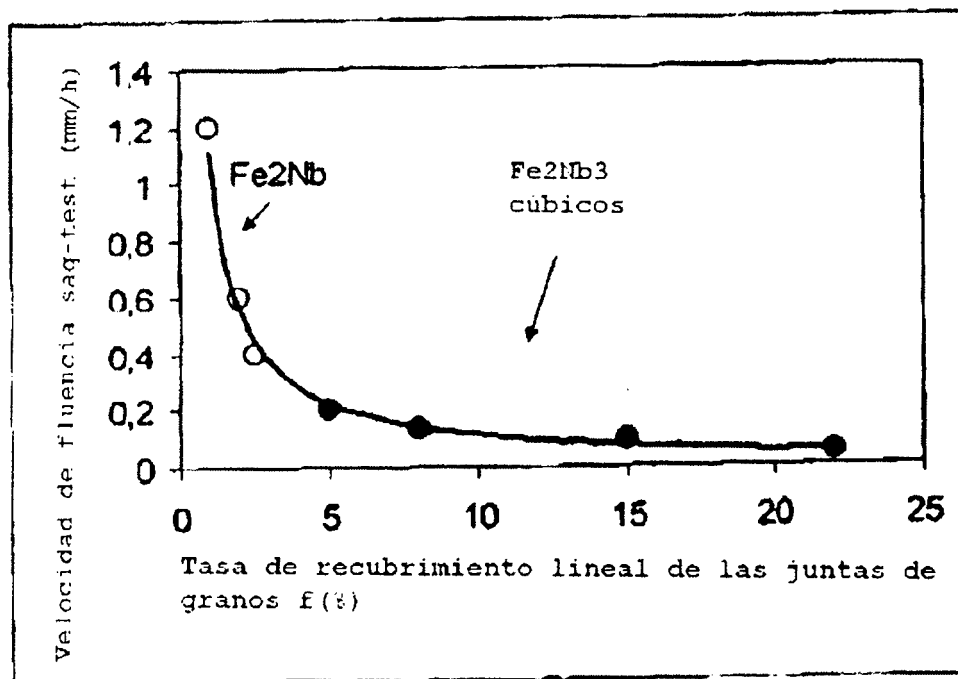


Figura 2

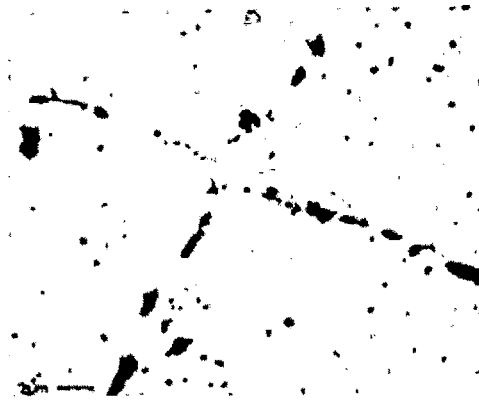


Figura 3

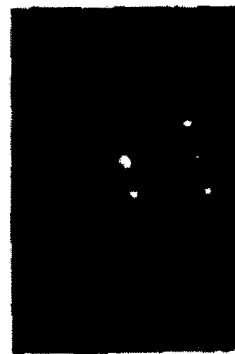
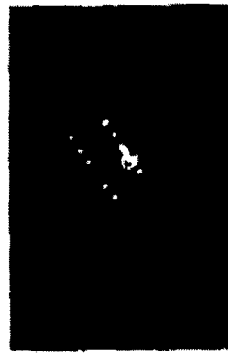
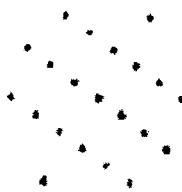
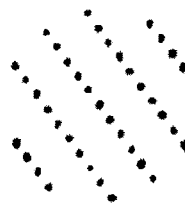


Figura 4



$[1\bar{1}03]$



$[\bar{1}23]$



$[570]$

Figura 5

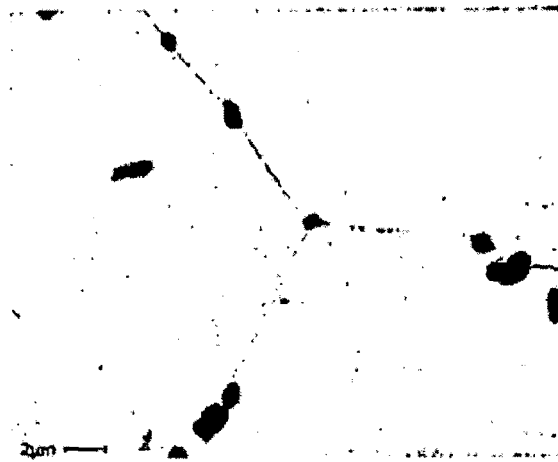


Figura 6

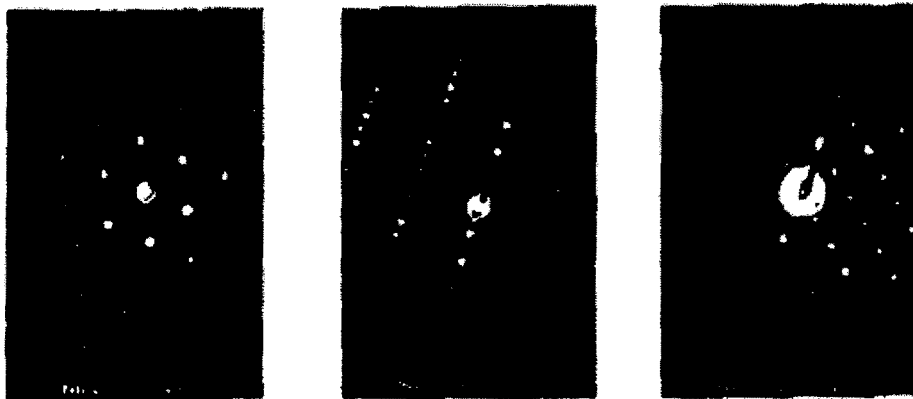


Figura 7

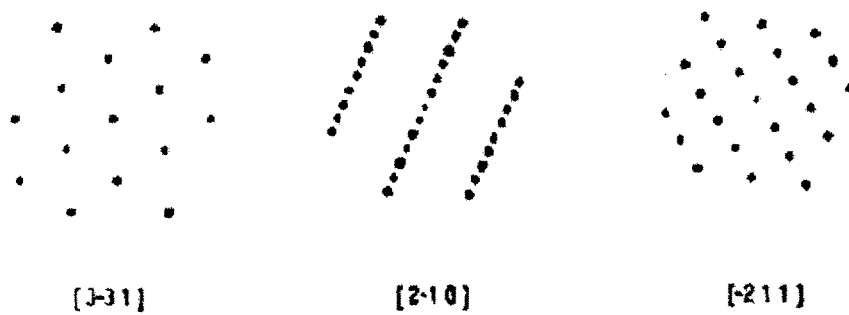


Figura 8