

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 262**

51 Int. Cl.:
C22C 38/18 (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05848801 .6**
96 Fecha de presentación: **29.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1836327**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.09.2007**

54 Título: **ALEACIONES DE ACERO DE CUATRO FASES DE ALTA RESISTENCIA.**

30 Prioridad:
29.12.2004 US 27334

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

73 Titular/es:
**MMFX TECHNOLOGIES CORPORATION
2415 CAMPUS DRIVE SUITE 100
IRVINE CA 92612, US**

72 Inventor/es:
**KUSINSKI, Grzegorz, J. y
THOMAS, Gareth**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 369 262 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

Aleaciones de acero de cuatro fases de alta resistencia

5 **Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

10 Esta invención se refiere al campo de las aleaciones de acero, particularmente aquellas de alta resistencia, tenacidad, resistencia a la corrosión y ductilidad, y también a la tecnología del procesamiento de aleaciones de acero para formar microestructuras que proporcionan al acero sus propiedades físicas y químicas particulares.

2. Descripción de la técnica anterior

15 Las aleaciones de acero de alta resistencia y tenacidad, cuyas microestructuras son combinaciones de fases martensita y austenita, se describen en las siguientes patentes de Estados Unidos, y solicitudes de patente internacional publicadas, cada una de las cuales se incorpora a este documento por referencia en su totalidad:

20 4.170.497 (Gareth Thomas y Bangary V.N. Rao), expedida el 9 de octubre de 1979 sobre una solicitud presentada el 24 de agosto de 1977.

4.170.499 (Gareth Thomas y Bangary V.N. Rao), expedida el 9 de octubre de 1979 sobre una solicitud presentada el 14 de septiembre de 1978, como una continuación parcial de la solicitud anterior presentada el 24 de agosto de 1977.

25 4.619.714 (Gareth Thomas, Jae-Hwan Ahn y Nack-Joon Kim), expedida el 28 de octubre de 1986 sobre una solicitud presentada el 29 de noviembre de 1984, como una continuación parcial de una solicitud presentada el 6 de agosto de 1984.

4.671.827 (Gareth Thomas, Nack J. Kim y Ramamoorthy Ramesh), expedida el 9 de junio de 1987 sobre una solicitud presentada el 11 de octubre de 1985.

30 6.273.968 B1 (Gareth Thomas), expedida el 14 de agosto de 2001 sobre una solicitud presentada el 28 de marzo de 2000.

6.709.534 B1 (Grzegorz J. Kusinski, David Pollack y Gareth Thomas), expedida el 23 de marzo de 2004 sobre una solicitud presentada el 14 de diciembre de 2001.

6.746.548 (Grzegorz J. Kusinski, David Pollack y Gareth Thomas), expedida el 8 de junio de 2004 sobre una solicitud presentada el 14 de diciembre de 2001.

35 Documento WO 2004/046400 A1 (MMFX Technologies Corporation; inventores Grzegorz J. Kusinski y Gareth Thomas), publicada el 3 de junio de 2004.

40 La microestructura desempeña un papel fundamental en el establecimiento de las propiedades de una aleación de acero particular, dependiendo la resistencia y tenacidad del acero no sólo de la selección y las cantidades de los elementos de aleación, sino también de las fases cristalinas presentes y su disposición en la microestructura. Las aleaciones destinadas para su uso en ciertos entornos requieren mayor resistencia y tenacidad, mientras que otras requieren también ductilidad. A menudo, la combinación óptima de propiedades incluye propiedades en conflicto entre sí, puesto que ciertos elementos de aleación, características microestructurales, o ambos, que contribuyen a una propiedad pueden quitarse mérito entre sí.

45 Las aleaciones descritas en los documentos enumerados anteriormente son aleaciones de acero al carbono que tienen microestructuras que consisten en redes de martensita alternadas con películas finas de austenita. En algunos casos, la martensita está dispersada con carburo precipitado producido por autotemplado. La disposición en la que las redes de martensita están separadas por películas finas de austenita se denomina "red dislocada" o simplemente estructura de "red", y se forma calentando en primer lugar la aleación en el intervalo de austenita, enfriando después la aleación por debajo la temperatura de inicio de martensita M_s , que es la temperatura a la que la fase martensita empieza a formarse por primera vez. Este enfriamiento final lleva a la aleación a un intervalo de temperatura en el que la austenita se transforma en una estructura de red martensita-austenita, y va acompañado de un procesamiento metalúrgico convencional, tal como colada, tratamiento térmico, laminado y forjado, para conseguir la forma deseada de los productos y refinar la estructura de red como una disposición alterna de red y película fina. Esta estructura de red, preferentemente, es una estructura de martensita duplicada, puesto que la estructura alterna de red y película fina tiene mayor tenacidad. Las patentes describen también que el exceso de carbono en las regiones de martensita de la estructura precipita durante el proceso de enfriamiento para formar cementita (carburo de hierro, Fe_3C). Esta precipitación se conoce, como "autotemplado". La patente '968 describe que el autotemplado puede evitarse limitando la elección de los elementos de aleación, de manera que la temperatura de inicio de martensita M_s sea de 350 °C o mayor. En ciertas aleaciones, los carburos producidos por autotemplado se añaden a la tenacidad del acero, mientras que en otras, los carburos limitan la tenacidad.

65 La estructura de red produce un acero de alta resistencia que es tanto tenaz como dúctil, cualidades que son necesarias para resistencia a la propagación de grietas y para una capacidad de formación suficiente para permitir la fabricación exitosa de componentes mecanizados a partir del acero. Controlar la fase martensita para conseguir una

estructura de red en lugar de una estructura duplicada es uno de los medios más eficaces para conseguir los niveles necesarios de resistencia y tenacidad, aunque las películas finas de austenita retenidas contribuyen a la ductilidad y la capacidad de formación del acero. Obtener la microestructura de red sin la estructura duplicada se consigue mediante una selección cuidadosa de la composición de la aleación, que a su vez afecta al valor de M_s , y mediante protocolos de enfriamiento controlados.

Otro factor que afecta a la resistencia y tenacidad del acero es la presencia de gases disueltos. Se sabe que el hidrógeno gaseoso, en particular, provoca fragilidad, así como una reducción en la ductilidad y la capacidad de soporte de carga. Se sabe que el agrietamiento y los fallos frágiles catastróficos ocurren a tensiones por debajo del límite elástico del acero, particularmente en aceros para tubería y aceros estructurales. El hidrógeno tiende a difundirse a lo largo de los límites de grano del acero, y a combinarse con el carbono en el acero para formar gas metano. El gas se retiene en pequeños huecos en los límites de grano, donde acumula la presión que inicia las grietas. Uno de los métodos mediante los cuales se retira el hidrógeno del acero durante el procesamiento es desgasificación al vacío, que típicamente se realiza sobre el acero en forma fundida a presiones que varían de aproximadamente 0,13 kPa a aproximadamente 20 kPa. En ciertas aplicaciones, tales como aceros producidos en mini-trenes de laminado, las operaciones que implican hornos de arco eléctrico y operaciones que implican estaciones metalúrgicas con cucharón, la desgasificación al vacío del acero fundido no es económica, y se usa un vacío limitado o sin vacío. En estas aplicaciones, el hidrógeno se retira mediante un tratamiento de horneado con calor. Las condiciones típicas para el tratamiento son una temperatura de 300-700 °C y un tiempo de calentamiento de varias horas, tal como doce horas. Esto retira el hidrógeno disuelto pero, desafortunadamente, provoca también la precipitación de carburo. Puesto que la precipitación de carburo es el resultado de la expulsión del carbono de las fases que están súper-saturadas con carbono, la precipitación ocurre en las interfaces entre las diferentes fases o entre los granos. Los precipitados en estas localizaciones reducen la ductilidad del acero y proporcionan sitios donde la corrosión se inicia fácilmente.

En muchos casos, la precipitación de carburos es muy difícil de evitar, particularmente puesto que la formación de acero multifásico necesariamente implica transformaciones de fase por calentamiento o enfriamiento, y el nivel de saturación de carbono en una fase particular varía de una fase a la siguiente. De esta manera, la baja ductilidad y la susceptibilidad a corrosión son a menudo problemas que no pueden controlarse fácilmente.

Sumario de la invención

Se ha descubierto ahora que los aceros al carbono fuertes, dúctiles, resistentes a corrosión, y los aceros de aleación con un riesgo reducido de fallo debido a precipitados de carburo, se fabrican mediante un proceso que incluye la formación de una combinación de regiones de ferrita y regiones de red de martensita-austenita (regiones que contienen redes de martensita alternadas con láminas finas de austenita), con sitios de nucleación dentro de las regiones de ferrita para precipitación de carburos. Los sitios de nucleación dirigen la precipitación de carburos a los interiores de las regiones de ferrita y, de esta manera, no favorecen la precipitación en los límites de fase o de grano. El proceso comienza con la formación de una fase de austenita sustancialmente libre de martensita, o una combinación de austenita sin martensita y ferrita como fases separadas. El proceso transcurre entonces con enfriamiento de la fase austenita, para convertir una parte de la austenita en ferrita, mientras se permite que los carburos precipiten en la masa de ferrita recién formada. Esta fase de ferrita recién formada, que contiene pequeños precipitados de carburo en sitios distintos de los límites de fase, se denomina "bainita inferior". Las fases combinadas resultantes (austenita, bainita inferior y, en algunos casos, ferrita) se enfrían después a una temperatura por debajo de la temperatura de inicio de martensita para transformar la fase austenita en una estructura de red de martensita y austenita. El resultado final, por lo tanto, es una microestructura que contiene una combinación de la estructura de red y bainita inferior, o una combinación de la estructura de red, bainita inferior y ferrita (sin carburo), y que puede conseguirse por enfriamiento continuo o por enfriamiento combinado con tratamientos térmicos. Los precipitados de carburo formados durante la formación de la bainita inferior protegen la microestructura de una precipitación de carburo indeseada en los límites de fase y los límites de grano durante el enfriamiento posterior y el procesamiento térmico adicional. Esta invención se refiere tanto al proceso como a las aleaciones multifásicas producidas por el proceso. Se obtendrán como resultado efectos análogos si se permite que los nitruros, carbonitruros y otros precipitados se formen en el grueso de la región ferrítica, donde servirán como sitios de nucleación que evitarán la precipitación de cantidades adicionales de estas especies en los límites de fase y de grano.

Estas y otras características, objetos, ventajas y realizaciones de la invención se entenderán mejor a partir de las descripciones que siguen.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama esquemático de transformación cinética-temperatura-tiempo para una aleación de acero, dentro del alcance de la presente invención.

La Figura 2 es un diagrama esquemático de transformación cinética-temperatura-tiempo para una segunda aleación de acero, diferente de la de la Figura 1, pero aún dentro del alcance de la presente invención.

La Figura 3 es una representación de un protocolo de enfriamiento dentro del alcance de la invención y las fases de la microestructura resultante para la aleación de la Figura 1.

5 La Figura 4 es una representación de un protocolo de enfriamiento diferente y las etapas correspondientes de la microestructura para la aleación de la Figura 1, fuera del alcance de la invención.

La Figura 5 es una representación de un protocolo de enfriamiento dentro del alcance de la invención y las etapas de la microestructura, para la aleación de la Figura 2.

10 La Figura 6 representa análogamente, la aleación de la Figura 2, pero con un protocolo de enfriamiento y etapas de microestructuras correspondientes que están fuera del alcance de la invención.

Descripción detallada de la invención y realizaciones preferidas

15 La expresión “precipitados de carburo” se refiere a agrupaciones o fases de compuestos de carbono, principalmente Fe_3C (cementita) y M_xC_y en general (donde “M” representa un elemento metálico y los valores de “x” e “y” dependen del elemento metálico), que son fases separadas independientes de las redes cristalinas de las fases de austenita, martensita y ferrita. Cuando los precipitados de carburo están presentes en el grueso de la fase ferrítica, los precipitados están rodeados por ferrita, pero no son parte de la red de ferrita. Las expresiones que indican que no hay “sustancialmente precipitados de carburo” en los límites de fase, o en otros límites, significa que si cualquier precipitado de carburo está presente en todos estos límites, la cantidad de dichos precipitados es tan pequeña que no contribuye significativamente a la susceptibilidad de la aleación a la corrosión, o afecta negativamente a la ductilidad de la aleación. El término “sin carburo” se usa aquí para indicar una ausencia de precipitados de carburo pero no necesariamente una ausencia de átomos de carbono.

Las fases cristalinas que consisten en ferrita con pequeños precipitados de carburo dispersadas por toda la masa de ferrita, pero no en los límites de fase, se denominan también aquí “bainita inferior”. Los precipitados de carburo en estas fases de bainita inferior son preferentemente de un tamaño tal que la dimensión más larga del precipitado típico es de aproximadamente 150 nm o menor y, más preferentemente, de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 150 nm. El término “dimensión más larga” denota la dimensión lineal más larga del precipitado. Para precipitados que son aproximadamente esféricos, por ejemplo, la dimensión más larga es el diámetro, mientras que para precipitados que son de forma rectangular o alargada, la dimensión más larga es la longitud del lado más largo o, dependiendo de la forma, la diagonal. La bainita inferior debe distinguirse de la “bainita superior”, que se refiere a ferrita con precipitados de carburo que generalmente son de mayor tamaño que aquellos de la bainita inferior, y que residen en límites de grano y en límites de fase en lugar de (o además de) aquellos que residen en el grueso de la ferrita. El término “límites de fase” se usa aquí para hacer referencia a las interfaces entre las regiones de fases distintas e incluye interfaces entre redes de martensita y películas finas de austenita, así como interfaces entre regiones de martensita-austenita y regiones de ferrita o entre regiones de martensita-austenita y regiones de bainita inferior. La bainita inferior se forma a velocidades de enfriamiento menores que aquellas a las que se forma la bainita inferior, y a mayores temperaturas. La presente invención pretende evitar microestructuras que contienen bainita superior.

Las composiciones de aleación usadas en la práctica de esta invención son aquellas que tienen una temperatura de inicio de martensita M_s de aproximadamente 330 °C o mayor y, preferentemente, 350 °C o mayor. Aunque los elementos de aleación, en general, afectan a la M_s , el elemento de aleación que tiene la mayor influencia sobre la M_s es el carbono, y limitar la M_s al intervalo deseado generalmente se consigue limitando el contenido de carbono de la aleación a un máximo del 0,35%. En las realizaciones preferidas de la invención, el contenido de carbono está dentro del intervalo de aproximadamente el 0,03% a aproximadamente el 0,35% y, en realizaciones más preferidas, el intervalo es de aproximadamente el 0,05% a aproximadamente el 0,33%, todos en peso.

Como se ha indicado anteriormente, esta invención es aplicable tanto a aceros al carbono como a aceros de aleación. El término “aceros al carbono”, como se usa en la técnica, típicamente se refiere a aceros cuyo contenido total de elemento de aleación no supera el 2%, mientras que el término “aceros de aleación” típicamente se refiere a aceros con contenidos totales mayores de elementos de aleación. En las composiciones de aleación de esta invención, se incluye cromo a un contenido de al menos el 1,0%, y preferentemente del 1,0% al 11,0%. El manganeso puede estar presente también en ciertas aleaciones dentro del alcance de esta invención, y cuando el manganeso está presente, su contenido es como máximo el 2,5%. Otro elemento de aleación que puede estar presente en ciertas aleaciones dentro del alcance de esta invención es silicio, que cuando está presente preferentemente lo estará en una cantidad del 0,1% al 3%. Los ejemplos de otros elementos de aleación incluidos en las diversas realizaciones de la invención son níquel, cobalto, aluminio y nitrógeno, individualmente o en combinaciones. Los elementos de microaleación, tales como molibdeno, niobio, titanio y vanadio, pueden estar presentes también. Todos los porcentajes en este párrafo son en peso.

65 Tanto la microestructura intermedia como la microestructura final de esta invención contienen un mínimo de dos tipos de regiones, espacial y cristalográficamente distintas. En ciertas realizaciones, las dos regiones en la estructura

intermedia son bainita inferior (ferrita con pequeños precipitados de carburo, dispersados por toda la masa de ferrita) y austenita, y en la estructura final las dos regiones son bainita inferior y regiones de red de martensita-austenita. En ciertas otras realizaciones, se forma primero una estructura preliminar antes de la formación de la bainita, conteniendo la estructura preliminar granos de ferrita (que son sin carburo), y granos de austenita (que son tanto sin martensita como sin carburo). Esta estructura preliminar se enfría entonces para conseguir, en primer lugar, la estructura intermedia (que contiene ferrita, bainita inferior y austenita) y después la estructura final. En la estructura final, los granos de ferrita sin carburo y las regiones de bainita inferior se retienen, mientras que el resto de granos de austenita sin martensita y sin carburo se transforman en la estructura de martensita y austenita retenida (red y películas finas alternas) y granos de bainita inferior.

En cada una de estas estructuras, los granos, regiones y diferentes fases forman una masa continua. El tamaño de grano individual no es crítico y puede variar ampliamente. Para obtener mejores resultados, los tamaños de grano generalmente tendrán diámetros (u otra dimensión lineal característica) dentro del intervalo de aproximadamente 2 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros o, preferentemente, dentro del intervalo de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 30 micrómetros. En la estructura final en la que los granos de austenita se han convertido en estructuras de red martensita-austenita, las redes de martensita generalmente son de aproximadamente 0,01 micrómetros a aproximadamente 0,3 micrómetros de anchura, preferentemente de aproximadamente 0,05 micrómetros a aproximadamente 0,2 micrómetros, y las películas finas de austenita que separan las redes de martensita generalmente tienen una menor anchura que las redes de martensita. Los granos de bainita inferior pueden variar también ampliamente de contenido respecto a la fase austenita o martensita-austenita, y las cantidades relativas no son críticas para la invención. En la mayoría de los casos, sin embargo, se obtendrán mejores resultados cuando los granos de austenita o martensita-austenita constituyen de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 95% de la microestructura, preferentemente de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 60% y, más preferentemente, de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 40%. Los porcentajes en este párrafo son en volumen en lugar de en peso.

Aunque esta invención se amplía a aleaciones que tienen las microestructuras descritas anteriormente, independientemente de las etapas de procesamiento metalúrgico particulares usadas para conseguir la microestructura, se prefieren ciertos procedimientos de procesamiento. Para ciertas microestructuras, los procedimientos comienzan mediante una combinación de los componentes apropiados necesarios para formar una aleación de la composición deseada, se homogeneizan después ("empapado") de la composición, durante un periodo de tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para conseguir una estructura austenítica uniforme, sustancialmente sin martensita, mientras que todos los elementos y componentes están en solución sólida. La temperatura será una que está por encima de la temperatura de recristalización de la austenita, que puede variar con la composición de la aleación. En general, sin embargo, la temperatura apropiada será fácilmente evidente para los expertos en la materia. En la mayoría de los casos, los mejores resultados se conseguirán empapando a una temperatura dentro del intervalo de 850 °C a 1200 °C, y preferentemente de 900 °C a 1100 °C. El laminado, forjado o ambos se realizan opcionalmente sobre la aleación a esa temperatura.

Una vez que se forme la fase austenita, la composición de aleación se enfría a una temperatura en una región intermedia, aún por encima de la temperatura de inicio de martensita, a una velocidad que provocará que una parte de la austenita se transforme en bainita inferior, dejando el resto como austenita. Las cantidades relativas de cada una de las dos fases variarán tanto con la temperatura a la que se enfría la composición como con los niveles de los elementos de aleación. Como se ha indicado anteriormente, las cantidades relativas de las dos fases no son críticas para la invención y pueden variar, siendo preferidos ciertos intervalos.

La transformación de austenita en bainita inferior antes del enfriamiento a la región de martensita está controlada por la velocidad de enfriamiento, es decir, la temperatura a la que se forma la austenita se reduce, la cantidad de tiempo durante el cual cae la temperatura se amplía y la cantidad de tiempo durante el cual se permite que la composición se mantenga a cualquier temperatura dada a lo largo de la trayectoria de enfriamiento en el dibujo en la representación de temperatura frente a tiempo. A medida que la cantidad de tiempo que la aleación se mantiene a temperaturas relativamente altas se prolonga, tienden a formarse regiones ferríticas, primero sin carburos y después con altos niveles de carburos, dando como resultado fases de ferrita que contienen carburo, que se denominan perlita y bainita superior con carburos en las interfaces de las fases. Tanto la perlita como la bainita superior se evitan preferentemente y, de esta manera, la transformación de una porción de la austenita se consigue enfriando suficientemente rápido para que la austenita se transforme a ferrita sencilla o a bainita inferior (ferrita con pequeños carburos dispersados dentro del grueso de la ferrita). El enfriamiento que sigue a cualquiera de estas transformaciones se realiza entonces a una velocidad suficientemente alta para evitar de nuevo la formación de perlita y bainita superior.

En ciertas realizaciones de esta invención, como se ha indicado anteriormente, la estructura final incluye granos de ferrita sencillos además de la bainita inferior en las regiones de estructuras de red de martensita-austenita. Una etapa anterior en la formación de esta estructura final es una en la que la fase de austenita coexiste con la fase ferrita simple. Esta etapa puede conseguirse de dos maneras - empapando para producir la austenización completa, seguido de enfriamiento para transformar parte de la austenita en ferrita simple, o formando la combinación austenita-ferrita directamente por calentamiento controlado de los componentes de la aleación. En cualquier caso,

- esta etapa preliminar, una vez formada, se enfría después para transformar una parte de la austenita en bainita inferior, básicamente sin cambios en las regiones de ferrita simple. Esto va seguido después de un enfriamiento adicional a una velocidad suficientemente alta para convertir, de manera sencilla, la austenita en la estructura de red sin transformación sustancialmente adicional en cualquier otra región de ferrita simple o bainita inferior. Esto se consigue haciendo pasar a través de la región de tiempo-temperatura donde una parte de la austenita se transforma en bainita inferior, y la región donde la austenita restante se transforma en la estructura de red. Cuando se siguen protocolos que no implican la formación preliminar de regiones de ferrita simple (sin carburo), el resultado es una microestructura final que incluye regiones de bainita inferior y regiones de la estructura de red martensita-austenita, sin regiones de ferrita simple y sin precipitados de carburo en cualquiera de los límites entre las diversas regiones.
- 5 Cuando se siguen protocolos que incluyen la formación preliminar de regiones de ferrita simple, el resultado es una microestructura final que incluye regiones de ferrita simple, regiones de bainita inferior y regiones de la estructura de red martensita-austenita, de nuevo sin precipitados de carburo en cualquiera de los límites entre las diversas regiones.
- 10
- 15 El término “contiguo” se usa aquí para describir regiones que comparten un límite. En muchos casos, el límite compartido es plano o, al menos, tiene un contorno alargado, relativamente plano. Las etapas de laminado y forja, citadas en el párrafo anterior, tienden a formar límites que son planos, o al menos alargados, y relativamente planos. Las regiones “contiguas”, en estos casos, son por tanto alargadas y sustancialmente planas.
- 20 Las velocidades de enfriamiento apropiadas necesarias para formar la fase de ferrita que contiene precipitado de carburo y evitar la formación de perlita y bainita superior (ferrita con precipitados de carburo relativamente grandes en los límites de fase) son evidentes a partir del diagrama de transformación cinética-temperatura-tiempo para cada aleación. El eje vertical del diagrama representa temperatura y el eje horizontal representa tiempo y las curvas en el diagrama indican las regiones donde cada fase existe por sí misma, o en combinación con una o más fases distintas. Estos diagramas se conocen bien en la técnica y están fácilmente disponibles en la bibliografía publicada. Uno de estos diagramas típicos se muestra en Thomas, Patente de Estados Unidos N° 6.273.968 B1, a la que se ha hecho referencia anteriormente. Se muestran dos diagramas adicionales en las Figuras 1 y 2.
- 25
- 30 Las Figuras 1 y 2 son diagramas de transformación cinética-temperatura-tiempo para las dos aleaciones que se han elegido para ilustrar la invención. Las regiones de temperatura y tiempo, en las que se forman las diferentes fases, están indicadas en estos diagramas por las líneas curvas, que son los límites de las regiones que indican dónde empieza a formarse por primera vez cada fase. En ambas Figuras, la temperatura de inicio de martensita M_s se indica mediante la línea horizontal 10, y el enfriamiento desde encima de la línea hasta debajo de la línea dará como resultado la transformación de austenita en martensita. La región que está fuera (en los lados convexos) de todas las curvas, y por encima de la línea M_s en ambos diagramas, representa la fase todo-austenita. Las localizaciones de las líneas de límite para cada una de las fases mostradas en los diagramas variarán con la composición de la aleación. En algunos casos, una pequeña variación en un solo elemento desplazará una de las regiones una distancia significativa hacia la izquierda o la derecha, o arriba o abajo. Ciertas variaciones provocarán que una o más regiones desaparezcan completamente. De esta manera, por ejemplo, una variación del 2% en el contenido de cromo, o una variación similar en el contenido de manganeso, puede provocar una diferencia similar a la que hay entre las dos Figuras. Por conveniencia, cada diagrama está dividido en cuatro regiones, I, II, III, IV, separadas por las líneas inclinadas 11, 12, 13. Las regiones de fases delineadas por las curvas son una región de bainita inferior 14, una región de ferrita simple (sin carburo) 15, una región de bainita superior 16 y una región de perlita 17.
- 35
- 40 En las aleaciones de ambas Figuras 1 y 2, si la etapa inicial del proceso es la austenización total, y la trayectoria de enfriamiento posterior a la austenización total se mantiene dentro de la región del diagrama designada por el número romano I, el protocolo de enfriamiento, típicamente, producirá la estructura de red de martensita-austenita (redes de martensita alternadas con películas finas de austenita) exclusivamente. En ambos casos también, si el protocolo de enfriamiento permanece dentro de la región designada por el número romano II, es decir, entre la primera línea inclinada hacia atrás 11 y la segunda línea inclinada hacia atrás 12, la aleación pasará a través de la región de bainita inferior 14, en la que una parte de la fase austenita se transformará en la fase bainita inferior (es decir, una fase ferrita que contiene pequeños carburos dispersados por la masa de ferrita), que coexiste con la austenita restante. A medida que el enfriamiento continúa pasada la M_s , esta fase bainita inferior permanecerá, mientras que la austenita restante se transforma en la estructura de red martensita-austenita. El resultado es una microestructura de cuatro fases de acuerdo con la presente invención.
- 45
- 50 Si el enfriamiento desde la condición de todo-austenita inicial se realiza a una velocidad menor en cualquier aleación, la trayectoria de enfriamiento entrará en la región designada con el número romano III. En la aleación de la Figura 1, una velocidad de enfriamiento que sea suficientemente lenta seguirá una trayectoria de enfriamiento que entra en la región de ferrita simple 15, en la que algo de la austenita se convierte en granos de ferrita simple (sin carburo), que coexisten con la austenita restante. Debido a las localizaciones de las diversas regiones en la Figura 1, una vez que los granos de ferrita simple se han formado por enfriamiento a través de la región de ferrita simple 15, la aleación, tras un calentamiento adicional, pasará a través de la región de bainita superior 16, en la que se forman grandes precipitados de carburo en los límites de inter-fase. Con esta aleación particular, esto sólo puede evitarse mediante una velocidad de enfriamiento que sea suficientemente rápida, para evitar tanto la región de ferrita simple 15 como la región de bainita superior 16. El enfriamiento final, pasada M_s , transforma la austenita restante en
- 55
- 60
- 65

la estructura de red martensita-austenita.

En la aleación de la Figura 2, las localizaciones de la fase ferrita simple **15** y la fase bainita inferior **16** se desplazan unas respecto a otras. En esta aleación, a diferencia de la Figura 1, la “punta” o extremidad más a la izquierda de la región de ferrita simple **15** está a la izquierda de la “punta” de la región de bainita superior **16** y, de esta manera, puede verse una trayectoria de enfriamiento que permitirá que los granos de ferrita simple se formen sin que se forme también bainita superior tras el enfriamiento adicional a temperaturas por debajo de la temperatura de inicio de martensita. En las aleaciones de ambas Figuras, se formará perlita si las aleaciones se mantienen a temperaturas intermedias suficientemente grandes para provocar que la trayectoria de enfriamiento atraviese la región de perlita **17**. Cuanto más alejada permanezca la curva de enfriamiento de las regiones de perlita **17** y bainita superior **16**, menor será la probabilidad de que se formen precipitados de carburo en regiones distintas de dentro del grueso de las fases de ferrita, es decir, en regiones distintas de aquellas que aparecen en la región **14** del diagrama. De nuevo, se pone de manifiesto que las localizaciones de las curvas en estos diagramas son sólo ilustrativas. Las localizaciones pueden variarse adicionalmente con variaciones adicionales en la composición de la aleación. En cualquier caso, las microestructuras con regiones de ferrita simple y regiones de bainita inferior, pero sin bainita superior, sólo pueden formarse si la región de ferrita simple **15** puede alcanzarse antes en el tiempo que la región de bainita superior **16**. Esto es cierto en la aleación de la Figura 2, pero no en la aleación de la Figura 1.

Los protocolos de enfriamiento individuales se demuestran en las figuras siguientes. Las Figuras 3 y 4 ilustran protocolos realizados sobre la aleación de la Figura 1, mientras que las Figuras 5 y 6 ilustran protocolos realizados sobre la aleación de la Figura 2. En cada caso, el diagrama de transformación-temperatura-tiempo de la aleación se reproduce en la parte superior de cada Figura, y las microestructuras en diferentes puntos a lo largo de la trayectoria de enfriamiento se muestran en la parte inferior.

En la Figura 3 (que se aplica a la aleación de la Figura 1) se muestra un protocolo de enfriamiento en dos etapas que comienza con la etapa todo-austenita (γ) **21**, representada por las coordenadas en el punto **21a** en el diagrama, continuando a la etapa intermedia **22**, representada por las coordenadas en el punto **22a** en el diagrama y, finalmente, a la etapa final **23**, representada por las coordenadas en el punto **23a** en el diagrama. La velocidad de enfriamiento desde la etapa de todo-austenita **21** a la etapa intermedia **22** se indica por la línea discontinua **24**, y la velocidad de enfriamiento de la etapa intermedia **22** a la etapa final **23** se indica mediante la línea discontinua **25**. La etapa intermedia **22** consiste en austenita (γ) **31** contigua con regiones de bainita inferior (ferrita **32** con precipitados de carburo **33** dentro de la masa de ferrita). En la etapa final **23**, las regiones de austenita se han transformado a la estructura de red martensita-austenita, que consisten en redes de martensita **34** alternas con las películas finas de austenita retenida **35**.

El protocolo de enfriamiento de la Figura 4 difiere de el de la Figura 3, y está fuera del alcance de la invención. La diferencia entre estos protocolos es que la etapa final **26** del protocolo de la Figura 4, y su punto correspondiente **26a** en el diagrama, se alcanzaron pasando a través de la ruta indicada por la línea discontinua **27**, que pasa a través de la región de bainita superior **16**. Como se ha indicado anteriormente, la bainita superior contiene precipitados de carburo **36** en los límites de grano y los límites de fase. Estos precipitados inter-fase son perjudiciales para las propiedades de corrosión y ductilidad de la aleación.

Las Figuras 5 y 6, análogamente, representan dos protocolos de enfriamiento diferentes, pero como se aplica a la aleación de la Figura 2. El protocolo de enfriamiento de la Figura 5 empieza en la región de todo-austenita y permanece en esa región hasta que alcanza un punto **41a** en el diagrama, donde la microestructura permanece todo-austenita **41**. Debido a las localizaciones relativas de las regiones de ferrita simple **15** y bainita superior **16**, puede elegirse una trayectoria de enfriamiento que pase a través de la región de ferrita simple **15** en un punto anterior en el tiempo que la aleación de la Figura 1, y también un punto anterior en el tiempo al punto anterior en el que se forma la bainita superior **16**. En el punto **42a** en el diagrama, parte de la austenita se ha transformado en ferrita simple, dando como resultado una microestructura intermedia **42** que contiene tanto austenita (γ) **44** como granos de ferrita simple (α). Con las posiciones relativas de las regiones de fase en el diagrama de transformación-temperatura-tiempo de esta aleación, el enfriamiento desde esta etapa intermedia a una temperatura por debajo de la temperatura de inicio de martensita **10** puede realizarse a una velocidad suficientemente rápida que evite pasar a través de la región de bainita superior **16**. Este enfriamiento sigue una trayectoria indicada por la línea discontinua **44**, que pasa en primer lugar a través de la región de bainita inferior **14** para provocar que una parte de la austenita se convierta en bainita inferior **46**, y después atraviesa la temperatura de inicio de martensita para formar la estructura de red martensita-austenita **47**. Durante estas transformaciones, las regiones de ferrita sin carburo **43** permanecen sin cambios, pero la estructura final **45** contiene regiones de ferrita simple **43**, además de las regiones de red martensita-austenita **47** y las regiones de bainita inferior **46**.

El protocolo de enfriamiento de la Figura 6 difiere de el de la Figura 5, y está fuera del alcance de la invención. La diferencia es que el enfriamiento en el protocolo de la Figura 6, que sigue la transformación a la etapa intermedia **42**, sigue una trayectoria **51** que pasa a través de la región de bainita superior **16** antes de atravesar la temperatura de inicio de martensita **10** para formar la microestructura final **52**, **52a**. En la región de bainita superior **16**, los precipitados de carburo **53** se forman en los límites de fase. Al igual que en la microestructura final de la Figura 4, estos precipitados inter-fase son perjudiciales para las propiedades de corrosión y ductilidad de la aleación.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para fines de ilustración únicamente.

Ejemplo 1

5 Para una aleación de acero que contiene un 9% de cromo, un 1% de manganeso y un 0,08% de carbono, el enfriamiento desde la fase austenítica a una velocidad mayor de aproximadamente 5 °C/s dará como resultado una microestructura de red de martensita-austenita que no contiene precipitados de carburo. Si se usa una velocidad de enfriamiento más lenta, en concreto una dentro del intervalo de aproximadamente 1 °C/s a aproximadamente 0,15 °C/s, el acero resultante tendrá una microestructura que contenga regiones de redes de martensita alternadas con películas finas de austenita, así como regiones de bainita inferior (granos de ferrita con pequeños precipitados de carburo dentro de la ferrita), pero sin precipitados de carburo en las interfaces de las fases y, por lo tanto, dentro del alcance de la presente invención. Si la velocidad de enfriamiento se reduce adicionalmente a por debajo de aproximadamente 0,1 °C/s, la microestructura resultante contendrá perlita fina (troostita) con precipitados de carburo en los límites de fase. Pueden tolerarse pequeñas cantidades de estos precipitados, pero en las realizaciones preferidas de esta invención, su presencia es mínima.

Las aleaciones cuyas microestructuras se desarrollan de acuerdo con este ejemplo, sin entrar en las regiones de bainita superior o perlita, generalmente tendrán las siguientes propiedades mecánicas: límite elástico, 621-828 MPa (90-120 ksi); resistencia a tracción, 1034-1241 MPa (150-180 ksi); alargamiento, 7-20%.

Ejemplo 2

25 Para una aleación de acero que contiene un 4% de cromo, un 0,5% de manganeso y un 0,08% de carbono, el enfriamiento desde la fase austenítica a una velocidad más rápida de aproximadamente 100 °C/s dará como resultado una microestructura de red de martensita-austenita que no contiene precipitados de carburo. Si se usa una velocidad de enfriamiento más lenta, en concreto una que sea menor de 100 °C/s pero mayor de 5 °C/s, el acero resultante tendrá una microestructura que contiene regiones de redes de martensita que se alternan con películas finas de austenita, así como regiones de bainita inferior (granos de ferrita con pequeños precipitados de carburo dentro de la ferrita) pero sin precipitados de carburo en las interfaces de las fases y, por lo tanto, estará dentro del alcance de la presente invención. Si la velocidad de enfriamiento se reduce adicionalmente a un intervalo de 5 °C/s a 0,2 °C/s, la microestructura resultante contendrá bainita superior con precipitados de carburo en los límites de fase, estando por lo tanto fuera del alcance de esta invención. Esto puede evitarse usando una velocidad de enfriamiento lenta seguida de una velocidad de enfriamiento rápida. La perlita fina (troostita) se formará a velocidades de enfriamiento menores de 0,33 °C/s. Aquí también pueden tolerarse pequeñas cantidades de perlita fina, pero en la práctica preferida de esta invención, como máximo, sólo están presentes cantidades mínimas de perlita.

Pueden obtenerse resultados análogos con otras composiciones de aleación de acero. Por ejemplo, una aleación que contiene un 4% de cromo, un 0,6% de manganeso y un 0,25% de carbono, y preparada como en el caso anterior, evitando la formación de bainita superior, tendrá un límite elástico de 1310-1517 MPa (190-220 ksi), una resistencia a tracción de 1723-2067 MPa (250-300 ksi) y un alargamiento del 7-20%.

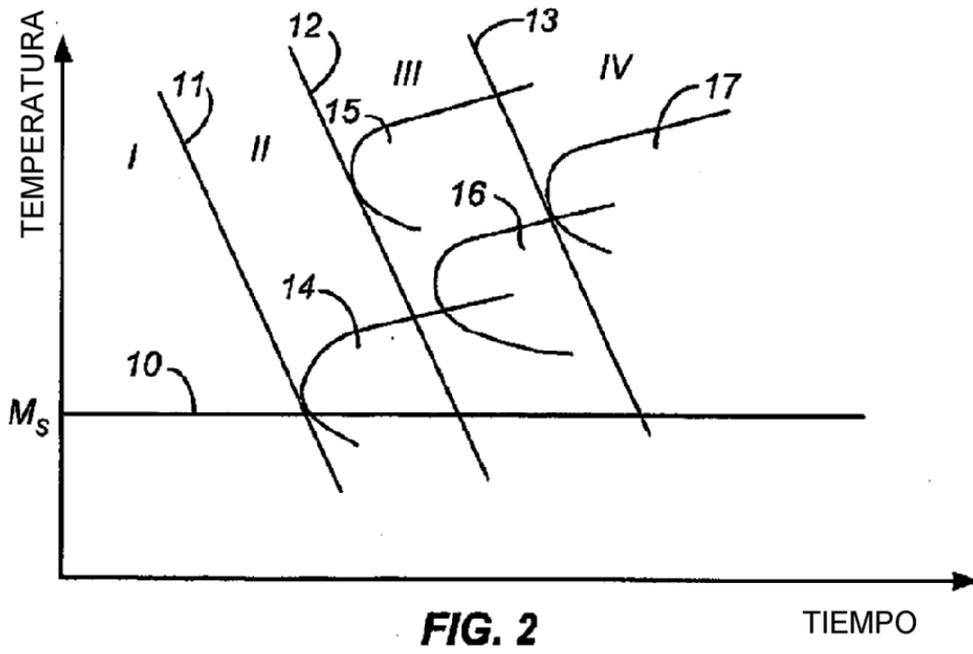
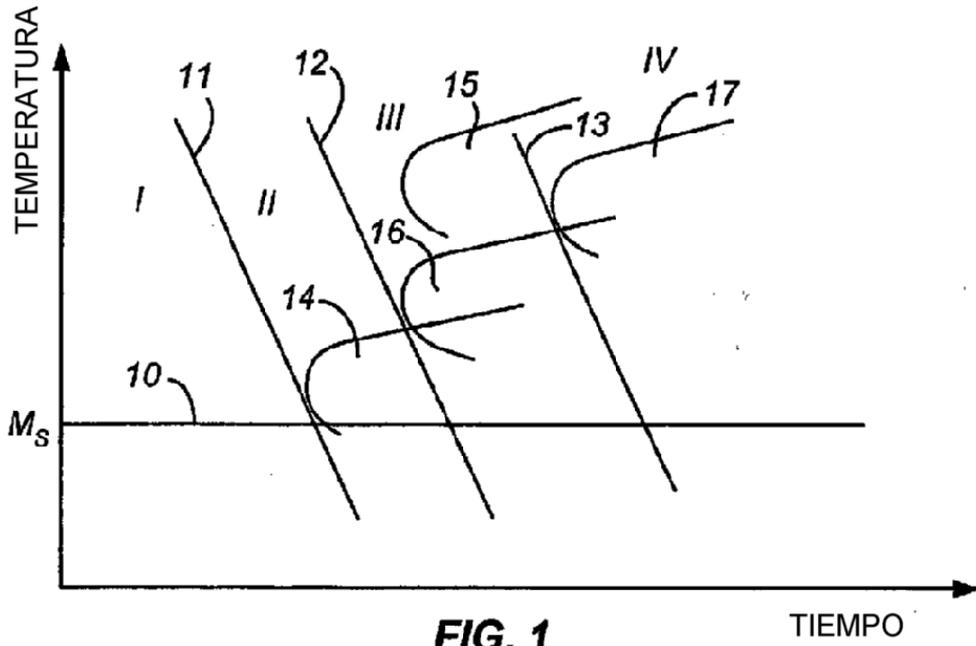
Lo anterior se ofrece principalmente con fines de ilustración. Pueden hacerse modificaciones y variaciones adicionales de los diversos parámetros de la composición de la aleación y de los procedimientos y condiciones de procesamiento que aún representen los conceptos básicos y novedosos de esta invención. Éstas se les ocurrirán fácilmente a los expertos en la materia, y se incluyen dentro del alcance de esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar acero al carbono de alta resistencia, dúctil y resistente a corrosión, comprendiendo dicho proceso:
- 5 (a) calentar una composición de aleación a una temperatura suficientemente alta para formar una microestructura inicial que comprende una fase de austenita sustancialmente libre de martensita, teniendo dicha composición de aleación una temperatura de inicio de martensita de al menos aproximadamente 330 °C, y que comprende del 0,03% al 0,35% de carbono, del 1,0% al 11,0% de cromo, al menos el 2,5% de manganeso, opcionalmente hasta el 2% en total de uno o más de níquel, cobalto, aluminio, nitrógeno, molibdeno, niobio, titanio y vanadio, opcionalmente del 0,1% al 3% de silicio y el resto hierro, junto con impurezas inevitables;
- 10 (b) enfriar dicha microestructura inicial en condiciones que provocan la conversión de la misma en una microestructura intermedia de austenita, ferrita y carburos, comprendiendo dicha microestructura intermedia fases contiguas de austenita y ferrita con precipitados de carburo dispersados en dichas fases de ferrita, y sustancialmente sin precipitados de carburo en los límites de fase; y
- 15 (c) enfriar dicha microestructura intermedia en condiciones que provocan la conversión de la misma a una microestructura final de martensita, austenita, ferrita y carburos, comprendiendo dicha estructura final regiones de martensita-austenita que consisten en redes de martensita alternadas con películas finas de austenita, regiones de ferrita contiguas con dichas regiones de martensita-austenita y precipitados de carburo dispersados en dichas regiones de ferrita, sin precipitados de carburo en las interfaces entre dichas redes de martensita y dichas películas finas de austenita, o en las interfaces entre dichas regiones de ferrita y dichas regiones de martensita-austenita.
- 20
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que dichos precipitados de carburo tienen dimensiones más largas de aproximadamente 150 nm o menores.
- 25
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que dichos precipitados de carburo tienen dimensiones más largas de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 150 nm.
- 30
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha microestructura inicial comprende adicionalmente una fase de ferrita sustancialmente desprovista de precipitados de carburo, y cada una de dichas microestructuras intermedia y final comprende, adicionalmente, regiones de ferrita sustancialmente sin carburo.
- 35
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha microestructura inicial consiste en austenita.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha composición de aleación tiene una temperatura de inicio de martensita de al menos aproximadamente 350 °C.
- 40
7. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha microestructura inicial está desprovista de carburos.
8. El proceso de la reivindicación 1, en el que dichos elementos de aleación comprenden adicionalmente del 0,1% al 3% de silicio.
- 45
9. Una aleación de acero al carbono que comprende de aproximadamente el 0,03% al 0,35% de carbono, del 1,0% al 11,0% de cromo, como máximo el 2,5% de manganeso, opcionalmente hasta el 2% en total de uno o más de níquel, cobalto, aluminio, nitrógeno, molibdeno, niobio, titanio y vanadio, opcionalmente del 0,1% al 3% de silicio y el resto hierro, junto con impurezas inevitables, teniendo dicha aleación de acero al carbono una microestructura que comprende regiones de martensita-austenita que consisten en redes de martensita alternadas con películas finas de austenita, regiones de ferrita contiguas con dichas regiones de martensita-austenita y precipitados de carburo dispersados en dichas regiones de ferrita, sin precipitados de carburo en las interfaces entre dichas redes de martensita y dichas películas finas de austenita, o en las interfaces entre dichas regiones de ferrita y dichas regiones de martensita-austenita.
- 50
10. El acero al carbono de aleación de la reivindicación 9, en el que dicha microestructura comprende, adicionalmente, regiones de ferrita sustancialmente desprovistas de precipitados de carburo.
- 55
11. El acero al carbono de aleación de la reivindicación 9, en el que dichas regiones de martensita-austenita están sustancialmente desprovistas de precipitados de carburo.
- 60
12. El acero al carbono de aleación de la reivindicación 9, en el que dichos elementos de aleación comprenden adicionalmente del 0,1% al 3% de silicio.
- 65
13. El acero al carbono de aleación de la reivindicación 9, en el que dicha microestructura comprende granos de 10 micrómetros o menos de diámetro, comprendiendo cada grano una región de martensita-austenita y una región de ferrita contigua con dicha región de martensita-austenita.

14. El acero al carbono de aleación de la reivindicación 9, en el que dichos precipitados de carburo tienen dimensiones más largas de aproximadamente 150 nm o menores.

5 15. El acero al carbono de aleación de la reivindicación 9, en el que dichos precipitados de carburo tienen dimensiones más largas de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 150 nm.



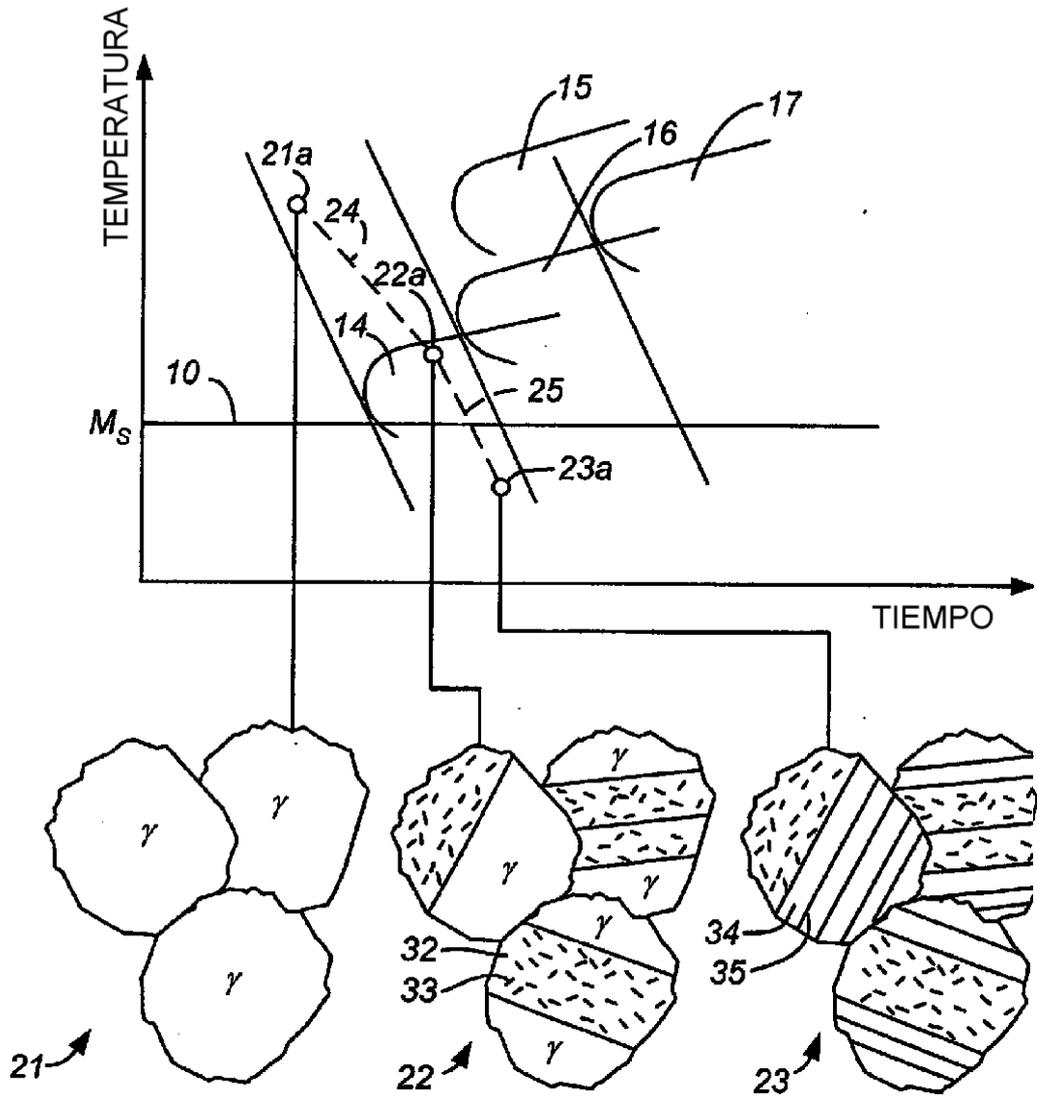


FIG. 3

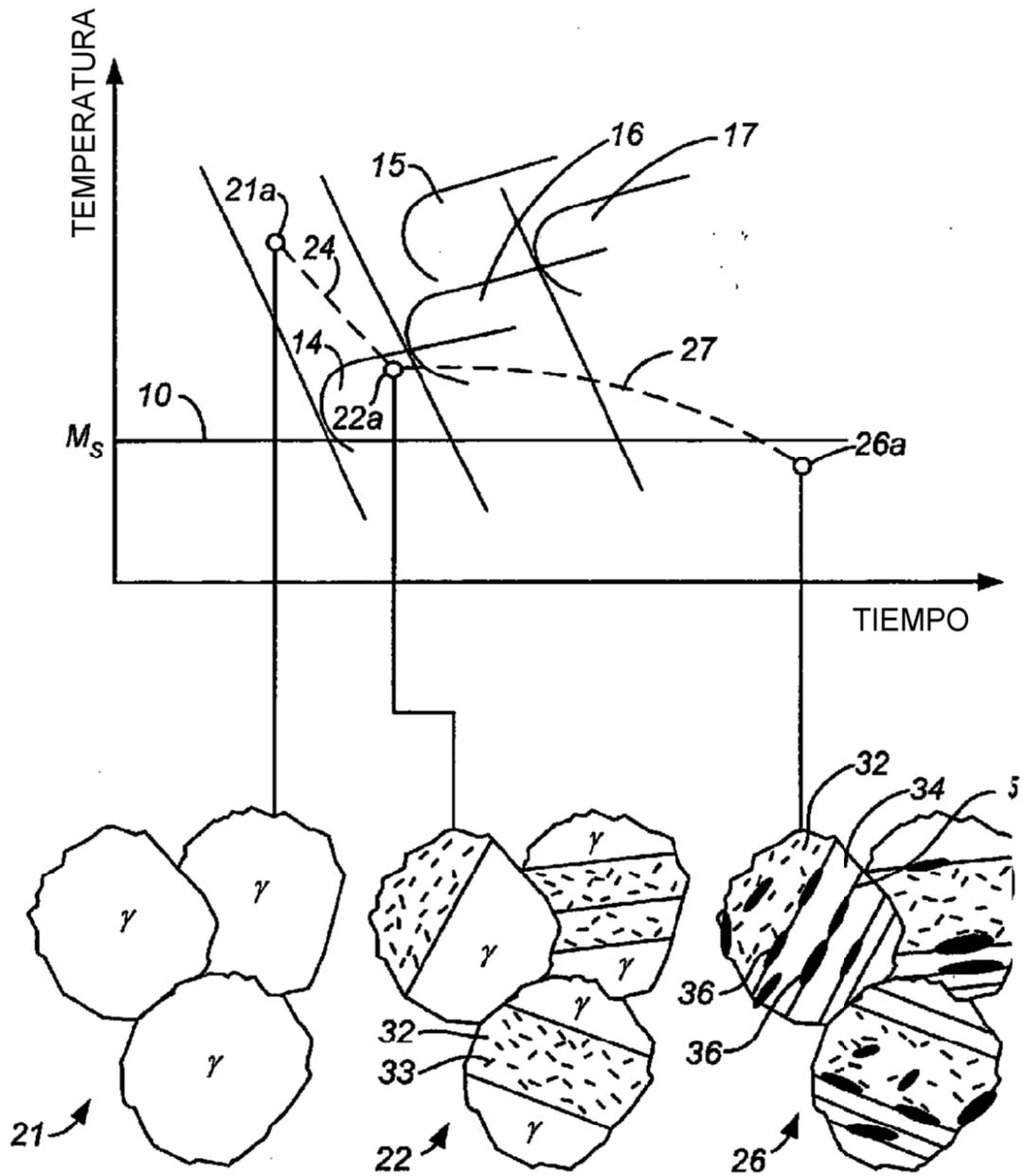


FIG. 4

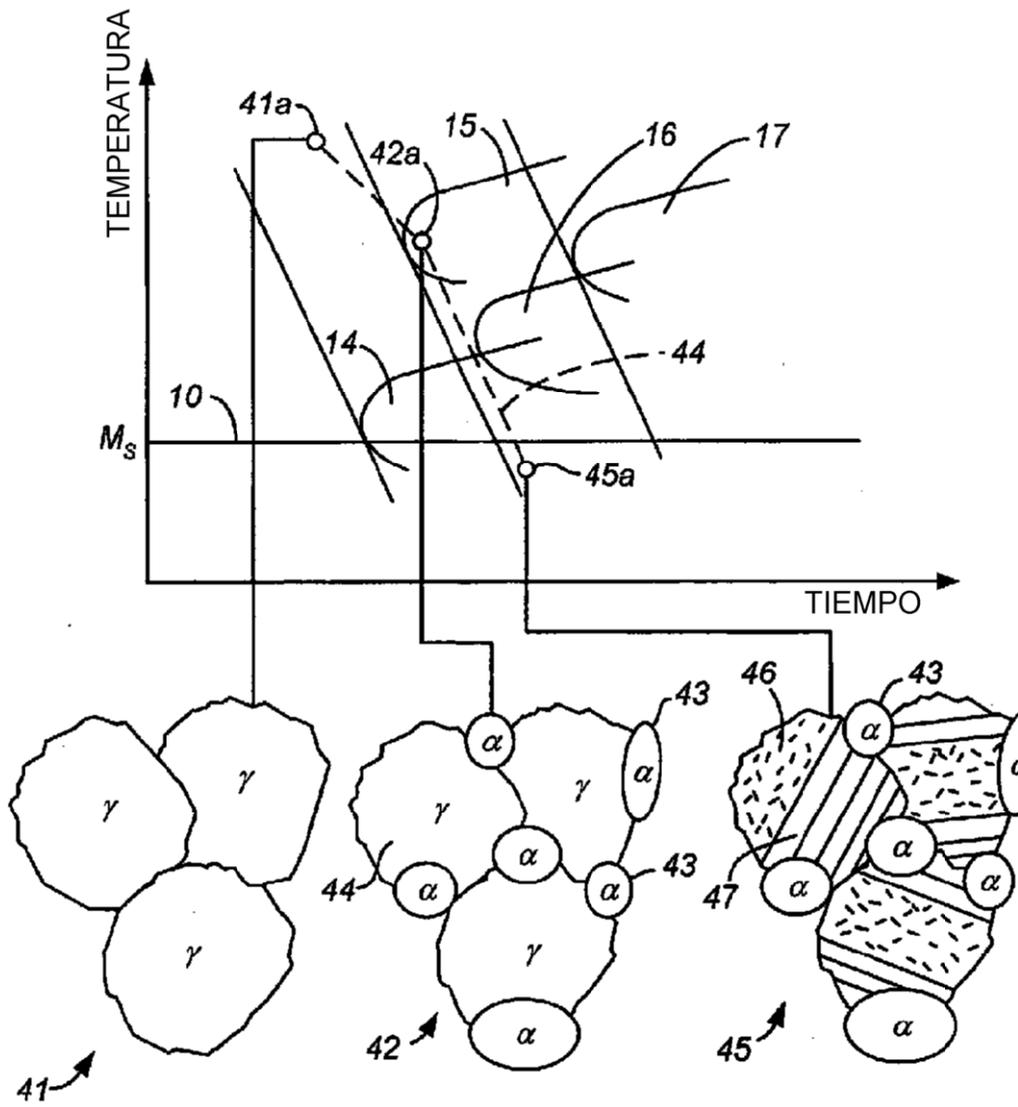


FIG. 5

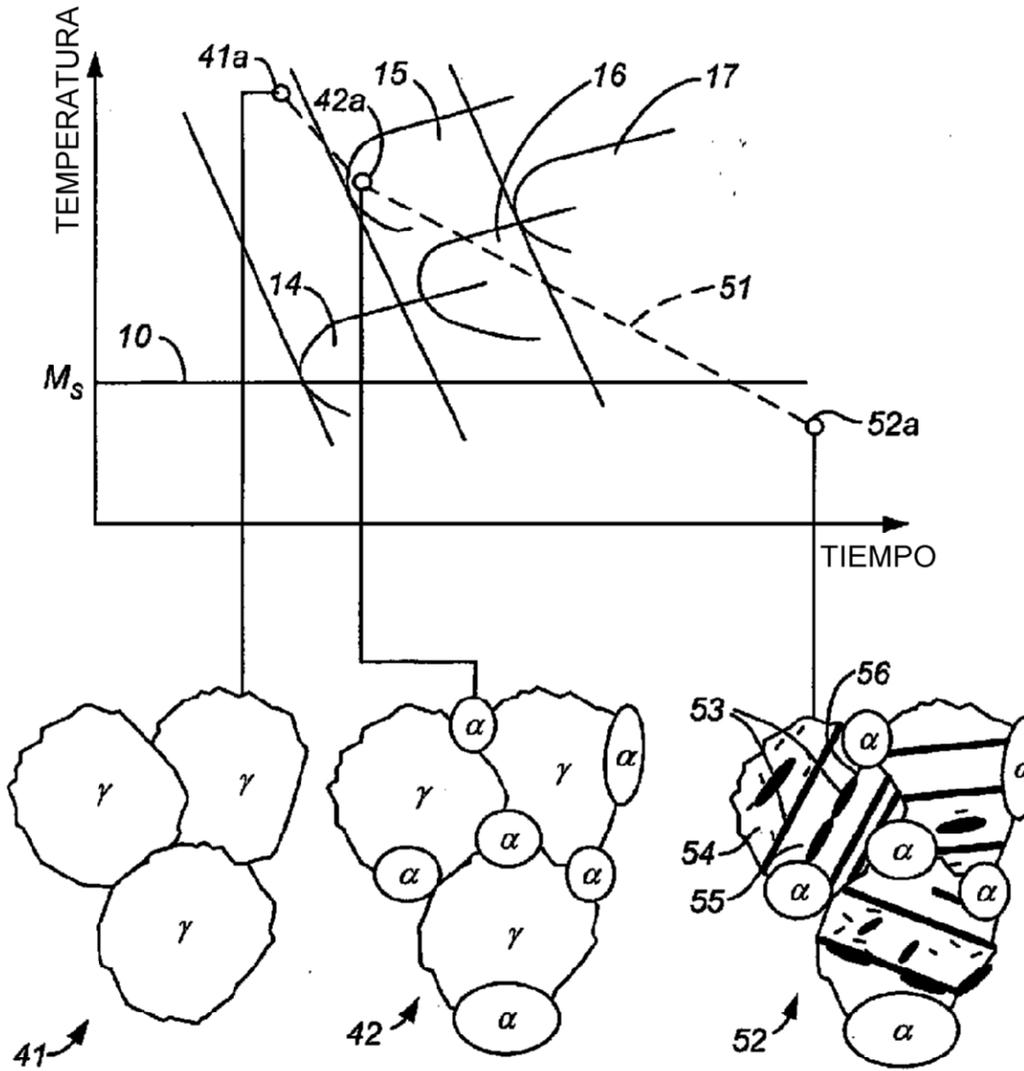


FIG. 6