

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①Número de publicación: 2 390 678

(2006.01)

(2006.01)

⁵¹ Int. Cl.: **C22C 38/00 C22C 38/08**

C22C 38/38 (2006.01) C22C 38/40 (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 06708260 .2
- 96 Fecha de presentación: 14.02.2006
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1851351
 97 Fecha de publicación de la solicitud: 07.11.2007
- 54 Título: Acero inoxidable austenítico
- 30 Prioridad: 14.02.2005 EP 05425070

(73) Titular/es: RODACCIAI S.P

RODACCIAI S.P.A. (100.0%) VIA AURELIO SAFFI, 34 20123 MILANO, IT

45 Fecha de publicación de la mención BOPI: 15.11.2012

72) Inventor/es:

CUSOLITO, MARIO; VALSECCHI, MARCO y CORCUERA AMURZIA, PEDRO, M.

Fecha de la publicación del folleto de la patente: **15.11.2012**

(74) Agente/Representante:

MORALES DURÁN, Carmen

ES 2 390 678 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

Acero inoxidable austenítico

5

10

15

20

25

La presente invención se refiere a un nuevo acero inoxidable austenítico con un bajo contenido de níquel que tiene unas características especiales en términos de resistencia a la corrosión en determinados ambientes, deformabilidad e idoneidad para el endurecimiento mecánico. El acero de acuerdo con la presente invención se caracteriza por la siguiente composición química:

consistiendo la diferencia en hierro y en impurezas comunes del proceso.

Una característica muy importante del nuevo acero es la pequeña cantidad de níquel que contiene: de hecho es bien conocido que el precio de este elemento es inestable, con una continua tendencia al aumento, dando como resultado variaciones continuas en los costes de los artículos producidos con materiales que contienen este elemento.

Antecedentes de la técnica

El acero inoxidable austenítico es una aleación de hierro y carbono que contiene otros elementos diversos, los principales de los cuales son cromo y níquel. La combinación de estos elementos da al acero una propiedad básica de resistencia a la corrosión debido a la formación de una película protectora de la superficie que se debe a la presencia de un contenido de cromo de al menos el 1,11% y cuyas cualidades se mejoran por la presencia de níquel y de otros elementos. Otras propiedades típicas de los aceros inoxidables austeníticos son la permeabilidad magnética muy baja (propiedad no magnética), resistencia al calor, deformabilidad en frío e idoneidad para el endurecimiento mecánico. Debido a estas propiedades, los aceros inoxidables austeníticos se usan en un amplio intervalo de aplicaciones.

Acero 1.4301

El tipo de acero inoxidable austenítico mejor conocido y más ampliamente usado contiene aproximadamente un 18% de cromo y un 10% de níquel y siempre se le ha denominado como acero 18/10. En la norma Europea EN 10088-3 1997, este acero se ha denominado X5CrNi18-1 y se le ha atribuido el número de acero 1.4301. En la norma de los Estados Unidos de América AISI este acero se denomina 304. El porcentaje en peso de la composición química prevista para este tipo de acero a través de la norma Europea es como sigue:

C = 0.07 máx Si = 1.00 máx Mn = 2.00 máxP = 0.045 máx

S = 0.030 máx

N = 0.11 máx

Cr = entre 17,00 y 19,50

Ni = entre 8,00 y 10,50

En el caso de los productos que están destinados a ser mecanizados, la misma norma contempla una variante cuyo contenido de azufre está controlado (o "microresulfurado") en la que

S = entre 0,015 y 0,030

Se debería observar que el contenido máximo de azufre coincide con el del acero básico, por lo que en realidad éste no es otro acero, sino solamente una variación del mismo tipo 1.4301 obtenido a través de la división del intervalo analítico permitido por el azufre. El azufre tiene la capacidad de debilitar la matriz metálica, y por lo tanto mejorar la maquinabilidad durante las operaciones de extracción de las virutas. Al mismo tiempo, sin embargo, azufre, aunque presente en cantidades limitadas, modifica la resistencia a la corrosión. Esta variante microresulfurada se cita aquí porque a continuación se usará a menudo para la comparación con el tipo de acero 1,4301 y con el acero de la presente invención.

El acero 1.4301 tiene propiedades tecnológicas y de corrosión extremadamente amplias, de modo que se ha establecido muy ampliamente en el sector de la ingeniería en forma de material estructural así como en el sector medioambiental: de hecho se emplea ampliamente en el transporte, la arquitectura y los sectores domésticos, siendo usado a temperaturas elevadas y en ambientes corrosivos. El tipo 1.4301 es el mejor conocido, extendido e investigado en el sector de los aceros inoxidables austeníticos y por lo tanto se usa como un tipo de referencia para la comparación de las características de otros aceros inoxidables austeníticos.

20 Otros aceros de comparación

10

25

Existen otros aceros con una composición similar que difieren debido a pequeñas variaciones analíticas de un determinado elemento que les da una propiedad mejorada. Algunos de estos aceros se mencionan aquí porque a continuación se han usado para la comparación con el acero de acuerdo con la presente invención para resaltar sus características. El tipo 1.4307 - X2CrNi18-9 (AISI 304L en las normas de los Estados Unidos de América) es un acero similar al anterior, pero con un contenido limitado de carbono que mejora la resistencia a la corrosión intergranular. La composición química del acero de tipo 1.4307 es como sigue:

C = 0.03 máx

Si = 1,00 máx

Mn = 2,00 máx

30 P = 0.045 máx

S = 0.030 máx

N = 0.11 máx

Cr = entre 17,50 y 19,50

Ni = entre 8,00 y 10,00

El tipo 1.4306 - X2CrNi19-11 es una variante adicional baja en carbono con un mayor contenido de níquel que se añade para mejorar la deformabilidad en frío y la resistencia a la corrosión. La composición química de este tipo es como sigue:

C = 0.03 máx

Si = 1,00 máx

40 Mn = 2,00 máx

P = 0.045 máx

S = 0.030 máx

N = 0.11 máx

Cr = entre 18,00 y 20,00

Ni = entre 10,00 y 12,00

5 El tipo 1.4567 - X3CrNiCul8-9-4 es una versión con la adición de cobre en grandes cantidades con el propósito de mejorar la deformabilidad en frío: se usa para aquellos productos en particular prensados en frío en los que los tipos anteriores son incapaces de resistir la deformación extrema, tal como, por ejemplo, tornillos de cabeza hueca hexagonal. La composición guímica es como sigue:

C = 0.04 máx

10 Si = 1.00 máx

Mn = 2,00 máx

P = 0.045 máx

S = 0.030 máx

N = 0.11 máx

15 Cr = entre 17,00 y 19,00

20

25

35

Cu = entre 3,00 y 4,00

Ni = entre 10,00 y 12,00

Las características de los aceros inoxidables austeníticos

Las principales características de un acero inoxidable austenítico son su resistencia a la corrosión, su naturaleza magnética, su deformabilidad en frío y su idoneidad para el endurecimiento mecánico. Estas características se obtienen modificando diversos factores, que incluyen la composición química: además de cromo y níquel, los otros elementos secundarios tienen un efecto importante. El efecto del cromo, mencionado como "alfagénico", tiende a estabilizar la fase ferrítica de los materiales (fase alfa): otros elementos, tales como el silicio y el molibdeno, se comportan de la misma manera que el cromo, aunque en menor grado. Lo mismo se aplica al níquel, que es un elemento "gammagénico", y por lo tanto tiene un efecto estabilizador sobre la fase austenítica (fase gamma): diversos elementos tales como carbono, nitrógeno, cobre y manganeso se comportan de la misma manera que el níquel.

El contenido de níquel de los aceros inoxidables austeníticos

La mayoría de los aceros inoxidables austeníticos conocidos usados en el mercado tienen contenidos de níquel del 8-10%, como en el caso de los tipos mencionados hasta ahora. Durante los últimos años, la situación económica mundial ha dado como resultado que el precio del níquel sea muy inestable, con una marcada tendencia al aumento.

Los fabricantes y los minoristas de aceros inoxidables, por lo tanto, tienen dificultad de funcionamiento en un mercado fluctuante, tanto es así que hoy en día en Europa, el precio de estos productos se compone de un precio base y de un precio adicional, mencionado como "cobro adicional de la aleación", que se define en el momento del reparto: el "cobro adicional de la aleación" varía con los mecanismos predefinidos en función del valor del níquel en el mercado mundial. Las empresas de transformación de productos de acero, por su parte, tienen dificultades en el establecimiento de los precios de las piezas producidas ya que no pueden conocer el precio exacto de la materia prima hasta el momento de la entrega.

Por esta razón, se han investigado diferentes aceros inoxidables austeníticos con bajos contenidos de níquel: algunos de éstos, que se usan más ampliamente y se han conocido durante algún tiempo, se incluyen en diversos estándares y se usan debido sus características específicas. Otros se han desarrollado recientemente con el objetivo de obtener algunas de las características básicas del acero inoxidable austenítico. De hecho, aumentando de forma adecuada el contenido de los elementos "gammagénicos" menos costosos (nitrógeno, cobre y manganeso), es posible obtener un acero inoxidable austenítico que sea igualmente estable, pero que tenga un bajo

porcentaje de contenido de níquel (y por lo tanto un precio que es menos dependiente de las fluctuaciones del coste del níquel) y con una o más propiedades tecnológicas iguales a aquéllas de los aceros austeníticos convencionales normales con un mayor contenido de níquel. Los aceros austeníticos con un bajo contenido de níquel se describen por ejemplo en el documento EP593158, el documento EP694626, el documento EP896072, el documento EP969113 y el documento WO 00/26428.

Objeto de la invención

5

10

15

20

El objeto de la presente invención es un acero que tiene un contenido de níquel que es considerablemente inferior al del acero básico de tipo 1.4301 (AISI 304) y que, con un equilibrio adecuado de los otros elementos, tiene muchas propiedades similares a las de las propiedades correspondientes al acero básico de tipo 1.4301 (AISI 304); tiene la composición que se muestra a continuación:

```
0.03 %
            < carbono
                         < 0.07 %
7.0 %
          < manganeso
                            < 8.5 %
0.3 %
               silicio
                             0.7 %
           azufre ≤ 0,030 %
          fósforo ≤ 0,045 %
     16.5 %
              < cromo < 18,0 %
       3.5 % < níguel < 4.5 %
       0,1 % < molibdeno < 0,5 %
         1,0 % < cobre < 3,0 %
        0.1 % < nitrógeno < 0.3 %
```

en la que la diferencia consiste en hierro e impurezas comunes del proceso.

El acero de acuerdo con la presente invención se puede obtener por medio de los procesos convencionales para la preparación de aceros inoxidables austeníticos, tales como aquéllos descritos por ejemplo en "ASM Specialty Handbook - Stainless Steels" editado por "The Material Information Society" -Estados Unidos de América. Preferentemente tiene la composición indicada a continuación:

```
0,04 % < carbono < 0,06 %

7,5 % ≤ manganeso < 8,0 %

0,4 % < silicio 0,6 %

0,002 % < azufre 0,004 %

0,030 % < fósforo < 0,035 %

17,0 % ≤ cromo < 17,5 %

3,8 % < níquel < 4,2 %

0,1 % < molibdeno < 0,3 %

2,0 % ≤ cobre < 2,5 %

0,15 % < nitrógeno < 0,2 %
```

De acuerdo con una de las posibles realizaciones de la presente invención, el azufre es inferior al 0,005%. De acuerdo con otra posible realización, que no excluye a la realización previa, el níquel es superior al 4,0%. De acuerdo con la mejor realización de la presente invención, el carbono es aproximadamente el 0,055%, el manganeso es aproximadamente el 7,50%, el silicio es aproximadamente el 0,52%, el azufre es aproximadamente el 0,003%, el fósforo es aproximadamente el 0,032%, el cromo es aproximadamente el 17,0%, el níquel es aproximadamente el 4,0%, el molibdeno es aproximadamente el 0,19%, el cobre es aproximadamente el 2,0% y/o el nitrógeno es aproximadamente el 0,17%.

Para definir las características del producto obtenido con el acero recién inventado, sus principales características de rendimiento se han estudiado y comparado con aquéllas que normalmente se encuentran en el acero 1.4301 básico y en aceros similares: los resultados han demostrado que es muy positivo ya que, para las mismas características funcionales, el coste del acero es decididamente inferior al del acero básico del tipo 1.4301 y en cualquier caso no tan extremadamente dependiente del mercado del níquel.

Las características consideradas en las páginas a continuación se han obtenido por medio de fundiciones variadas del nuevo acero, todas llevadas a cabo con análisis similares a los de la mejor realización que se ha mencionado anteriormente.

Agrietamiento por corrosión bajo tensión

El acero de acuerdo con la presente invención presenta una mayor resistencia al "agrietamiento por corrosión bajo tensión" (también llamado "corrosión retardada") que los aceros comúnmente conocidos en la técnica y, en particular, que aquéllos desvelados en el documento WO00/26428, el documento EP896072 ó el documento EP969113. Tal resistencia más elevada se puede explicar a través del intervalo de níquel seleccionado de entre 3,5 y 4,5% en peso, como por ejemplo se ha demostrado posteriormente por J. Charles, Acero Inoxidable '05, Actas del 5º Congreso Europeo de Ciencia de Acero Inoxidable y Mercado, Sevilla, 27-30 de Septiembre de 2005 (páginas 19-26).

Esta resistencia mejorada al "agrietamiento por corrosión bajo tensión" hace al acero de la presente invención particularmente adecuado para la fabricación de alambres que tienen un "índice de trefilado profundo" que podrían estar expuestos a los entornos agresivos en forma de, por ejemplo, alambres para uso agrícola, aparatos electrodomésticos eléctricos, radios de bicicleta; alambres para tendederos de ropa; alambres para arquitectura, para mallas y ganchos utilizados en los tejados de pizarra.

Deformabilidad en frío por medio de trefilado

Para la reducción en la sección transversal r, se aplica la siguiente relación:

$$r = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \cdot 100$$

25 en la que:

20

A₀ = Área transversal inicial

A1 = Área transversal final

El trefilado de los cilindros se lleva a cabo por medio de sucesivas pasadas a través de las herramientas (matrices de embutir) que deforman el producto, disminuyendo gradualmente su sección transversal.

- Durante la deformación, se produce un fenómeno denominado *endurecimiento mecánico*, proporcional a la reducción, dando como resultado dicho fenómeno un aumento de las propiedades de tracción del material (R_m, R_{p(0,2)}) y una disminución en las propiedades plásticas (A, Z), hasta el punto en el que el material ya no es deformable. Cuando el endurecimiento mecánico es tal que el material ya no posee plasticidad, el alambre se rompe durante los pases adicionales a través de las matrices de embutir y el producto ya no se puede trefilar.
- En condiciones normales con máquinas de trefilado de pasadas múltiples que funcionan a velocidades industriales adecuadas, la referencia del acero inoxidable 1.4301 (AISI 304) es capaz de resistir las reducciones del trefilado hasta el 88%. Más allá de estos valores, el endurecimiento mecánico es tal que el material se rompe y ya no es capaz de ser deformado.
- El acero inoxidable de acuerdo con la presente invención, en condiciones idénticas, es capaz de resistir las reducciones del trefilado en la sección transversal en la región del 92-94%.

Este dato es muy importante para el trabajo detallado en el que se requieren pequeños diámetros de alambre trefilado, con el resultado de que se puede prescindir de una determinada cantidad de recocido durante los ciclos de reducción.

La Tabla 1 muestra la resistencia a la tracción y la elongación en los valores de ruptura del acero de acuerdo con la

presente invención para diversos grados de reducción durante el trefilado, en comparación con dos aceros de referencia: acero de tipo 1.4307 con un bajo contenido de carbono (aproximadamente 0,02%) y acero de tipo 1.4301 con un contenido de carbono ligeramente superior (0,04%).

Tabla 1: Propiedades mecánicas dependiendo del endurecimiento mecánico							
% reducción	Nuevo acero		1.4307	1.4307 bajo C		1.4301	
	R MPa	A %	R Mpa	A %	R MPa	A %	
0	659	42	580	42	569	42	
17,4			770	23	810		
35,1	1045	12			952	12	
56,4	1390	3,5	1140	4,0			
67,9					1420	4,0	
70	1583	2,5	1320	3,0			
76					1610	1,5	
84	1803	1,5	1490	2,5	1700	1,5	
87,7	li				1750	1,5	
90,3	1932	1,2					
92	2000	1,0					

La Figura 1 muestra en forma gráfica los valores de la fuerza de tracción como una función de la reducción del trefilado para estos aceros, mientras que la Figura 2 muestra el mismo tipo de gráfico comparativo en relación, esta vez, con el porcentaje de elongación en el valor de ruptura.

El endurecimiento mecánico se debe a la transformación parcial y progresiva de parte de la austenita en martensita, que es el componente más duro del acero. Se llevó a cabo un estudio metalográfico en muestras tomadas a partir de materiales en el estado de templado y de endurecimiento mecánico, poniendo éstos de manifiesto tanto la deformación del grano, con la elongación en la dirección del trefilado, como la transformación austenita-martensita.

La Figura 3 muestra una sección transversal metalográfica longitudinal a través del producto en un estado ultraendurecido mecánicamente del alambre obtenido con el nuevo acero, en el que las líneas endurecimiento mecánico debidas a la transformación martensítica son claramente visibles.

La Figura 4 muestra el mismo tipo de sección transversal llevada a cabo en una muestra del acero de referencia de tipo 1.4301 (AISI 304).

Permeabilidad magnética relativa µr

5

10

15

La permeabilidad magnética relativa mide la relación entre la permeabilidad magnética de un material μ y de aquélla en el vacío μ_0 .

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

La permeabilidad magnética de un material μ (medido en Henrio/metro [H/m]) se define como la relación entre el valor de la inducción magnética B y el valor de la intensidad del campo magnético H.

La permeabilidad magnética del vacío es igual a μ_0 = 1,256 x 10⁻⁶ H/m.

La permeabilidad magnética de un material mide básicamente el ferromagnetismo, es decir la propiedad de un acero de reaccionar con un campo magnético de un valor dado.

En el caso de los aceros inoxidables, la estructura martensítica es ferromagnética (μ_r = 700-1000), mientras que la austenita es prácticamente no magnética (μ_r < 1,2).

Un acero austenítico en estado solubilizado, y por lo tanto con una estructura totalmente austenítica, es completamente no magnético: cuando se somete a un campo magnético, por ejemplo al de un imán, no reacciona.

10 Un acero austenítico en estado de endurecimiento mecánico, por ejemplo después de someterse a reducciones de trefilado, es cada vez más magnético dependiendo del porcentaje de austenita transformada en martensita (básicamente dependiente de la reducción del trefilado y de la composición química).

Por esta razón, un acero de tipo 1.4301 (AISI 304) que en el estado solubilizado no es magnético, después de reducciones con valores de aproximadamente el 65%, tiene una estructura que es parcialmente ferromagnética con una permeabilidad magnética relativa de aproximadamente μ_r = 1,50 (con un campo magnético de 4000 A/m); después de reducciones del 85%, su permeabilidad magnética relativa aumenta hasta μ_r = 2,20 con el mismo campo magnético.

El acero de acuerdo con la presente invención permanece perfectamente no magnético siguiendo también numerosas operaciones de trefilado: en las mismas condiciones de ensayo, con reducciones del 65%, obtuvimos una permeabilidad μ_r = 1,10, mientras que con reducciones del 85%, la permeabilidad solamente aumentó hasta μ_r = 1,30.

La permeabilidad magnética en un acero inoxidable adquiere una importancia particular tanto en el caso de aplicaciones más complejas (por ejemplo, cuerpos de válvula de solenoide, en los que la pieza no debe estar influenciada por el campo magnético de la excitación de la válvula), sino también para aplicaciones más sencillas, en las que se lleva a cabo el reconocimiento del material simplemente por medio de un imán, como en el caso de los tendederos para el secado de ropa que se venden en mercados o en supermercados: si el alambre del tendedero de la ropa no es atraído por el imán, se reconoce como de acero inoxidable austenítico y tiene un valor mucho más alto que el del alambre correspondiente fabricado con acero inoxidable ferrítico o incluso con hierro galvanizado, que son ambos altamente ferromagnéticos. La posibilidad de obtener alambres trefilados con altos valores de endurecimiento mecánico por deformación (requeridos por el producto en sí mismo para resistir la carga de la colada húmeda), sin ninguna variación significativa en la permeabilidad magnética, da como resultado en la presente invención que sea particularmente adecuado para este tipo de uso.

Deformabilidad en frío por medio de prensado

15

20

25

30

35

Los ensayos para la producción de tornillos por medio de deformación en frío se llevaron a cabo como sigue:

- Tornillos de cabeza hexagonal plana (DIN 933 M5 x 25): para este tipo de producto se usa un acero de tipo 304L con un contenido de Cu de aproximadamente el 0,9%.
 - Tornillos de cabeza hueca (DIN 912 M5 x 12): para este tipo de producto se usa normalmente un acero de tipo 304Cu, con la adición de un 3-4% Cu para mejorar la deformabilidad.

Las características de los tornillos producidos se determinaron por medio de ensayos de tracción llevados a cabo de acuerdo con la norma UNI EN ISO 3506, parte 1, edición de Febrero de 2000 y con los ensayos de microdureza HV 500.

Los resultados del ensayo de tracción se muestran en la Tabla 2

Tipo de tornillo	Dimensiones	Material	Carga de ruptura R _m Mpa	Límite de elasticidad superior R _{p(0, 2)} Mpa	Elongación en la ruptura A%
DIN 933 Tornillo de cabeza hexagonal plana	M 5 x 25	1.4306 (304L)	967	754	2,7
		Nuevo acero	1137	887	2,8
DIN 912 Tornillo de cabeza hueca	M 5 x 12	1.4306 (304Cu)	865	675	2,3
		Nuevo acero	1160	905	2,2

La Figura 6 muestra los valores de microdureza determinados en diversos puntos de la sección longitudinal de los tornillos DIN 933 M5 x 25 producidos.

De la misma forma, la Figura 7 muestra los valores de microdureza detectados en diversos puntos de la sección transversal de los tornillos DIN 912 M5 x 12.

Antes de comentar estos resultados, se debería observar que la norma de referencia para los tornillos de acero inoxidable (UNI EN ISO 3506-1 "Mechanical properties of corrosion-resistant stainless steel connecting elements - screws and stud screws"), no permite en este momento este tipo de acero austenítico. Sin embargo, puede ser posible solicitar y obtener la inclusión en las normas futuras de los tornillos del tipo recién inventado, permitiendo de esta manera su uso.

Las comparaciones se han hecho, como siempre, con tornillos fabricados con el acero normal de tipo 1.4301 (AISI 304). Los tornillos fabricados con el acero de acuerdo con el presente estudio tuvieron una fuerza de tracción superior de aproximadamente 70 MPa en el caso de los tornillos de cabeza hexagonal plana y 95 MPa en el caso de los tornillos de cabeza hueca: esta mayor diferencia se debe a la baja propiedad de endurecimiento mecánico del acero 304Cu usado para la comparación. De forma análoga, los valores de dureza son aproximadamente 100 HV puntos superiores en el caso del acero de acuerdo con la presente invención. Todas las propiedades mecánicas registradas, sin embargo, están dentro de los límites estipulados por la norma para los tornillos de calidad A4 (correspondientes al acero de referencia 1.4301) con una fuerza de clase 70 ó 80 (por lo tanto, en relación con los materiales de "endurecimiento mecánico").

Estos resultados de prensabilidad se deben relacionar con la posibilidad técnica de producir tornillos por medio de deformación en frío usando el nuevo acero. Teniendo en cuenta las propiedades de resistencia a la corrosión de este acero (descrito en los siguientes párrafos), parece posible la petición, a su debido tiempo, de una ampliación de la gama de aceros aceptados para la producción de tornillos, al menos como contempla la clase de resistencia 80 (aquélla de los aceros ultraendurecidos mecánicamente), que a veces es difícil de conseguir con los aceros austeníticos normales.

Resistencia a la corrosión del producto de partida semielaborado

10

15

Los ensayos de resistencia a la corrosión se llevaron a cabo usando muestras obtenidas por medio de procesamiento del alambrón solubilizado con la máquina-herramienta.

Los tipos de acero que se sometieron a los ensayos fueron también, además del acero de la presente invención, dos piezas de fundición de acero austenítico de tipo 1.4307 que consiste en la variante microresulfurada (S = 0,030 para el procesamiento con la máquina-herramienta) y la variante con un contenido muy bajo de azufre (0,003).

Los ensayos llevados a cabo y las correspondientes normas de referencia, cuando sea aplicable, se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3: Ensayos de corrosión llevados a cabo en muestras obtenidas a partir de alambrón solubilizado					
Ensayo en ácido sulfúrico al 20%		1 ciclo de 96 horas a +20 °C			
Ensayo en ácido nítrico al 65%	ASTM A262 ensayo C	3 ciclos de 48 horas a temperatura de ebullición – cambio de solución con cada nuevo ciclo			
Ensayo en cloruro férrico al 6%	ASTM G-48	1 ciclo de 72 horas a 22 °C +/- 2			

Los resultados del ensayo con ácido sulfúrico al 20% se muestran los gráficos de la Figura 9. De forma análoga, la Figura 10 muestran los resultados del ensayo con ácido nítrico al 65% llevados a cabo con los mismos aceros. En la Figura 11, el ensayo de corrosión se llevó a cabo con cloruro férrico al 6%.

A partir de los resultados se puede entender fácilmente que en este tipo de ensayo, la progresión de la corrosión está muy influenciada por el contenido de azufre del acero, mientras que el contenido de níquel decididamente inferior no dio como resultado un deterioro sustancial.

De hecho, el nuevo acero tiene un rendimiento en perfecta consonancia con la de los tipos de referencia y, solamente en el ensayo con ácido nítrico, el valor de la corrosión es ligeramente superior al del acero microresulfurado de tipo 1.4307.

Antes de llegar a estas conclusiones en relación con estos ensayos, es necesario resaltar de nuevo que los aceros usados para la comparación tenían un contenido de carbono extremadamente bajo (el tipo 1.4307 corresponde al tipo AISI 304L, de Bajo Carbono): el nuevo acero, por lo tanto no se ve afectado, siendo todas las demás condiciones iguales, por el contenido de C, que es mayor al de los aceros de comparación básicos.

- A modo de conclusión, estos ensayos muestran que el contenido de azufre en un nuevo tipo de acero 1.4307 (con una resistencia a la corrosión considerablemente mayor que la del tipo básico 1.4301) tiene una influencia decisiva en la resistencia a la corrosión. Ambos de los tipos comparados (acero 1.4307 bajo contenido de azufre y acero microresulfurado) son capaces de formar parte de una oferta perfectamente compatible del acero 1.4301 "normal" ya que este tipo contempla únicamente un límite máximo para los elementos C (máx 0,07) y S (máx 0,030).
- 20 El acero de acuerdo con la presente invención, en el estado solubilizado y en las piezas de los ensayos obtenidas por medio de mecanizado, tiene propiedades de resistencia a la corrosión que son prácticamente iguales a aquéllas de los aceros de referencia.

Resistencia a la corrosión de los aceros trefilados y templados en solución

10

30

35

Los ensayos de corrosión se llevaron a cabo en diferentes condiciones de endurecimiento mecánico, en algunas muestras de alambre trefilado y de alambre trefilado + alambre templado en la solución hecha con el nuevo acero y, a modo de comparación, con otras diversas calidades de acero inoxidable.

La mayoría de los ensayos se llevaron a cabo de acuerdo con las normas internacionales que describen los métodos a aplicar, pero que no describen los valores umbral (tiempo de exposición o similares) que se deben sobrepasar: estos valores de umbral se establecen contractualmente en cada caso durante la colocación de la orden. En el programa de ensayo actual sólo se llevaron a cabo los ensayos comparativos entre el nuevo acero y algunos de los aceros de referencia, sometiendo todas las piezas juntas a tiempos de exposición variables, hasta que la oxidación apareció en algunas de las piezas o durante períodos de tiempo que fueron lo suficientemente largos como para garantizar la aplicabilidad de los mismos.

La Tabla 4 enumera los tipos de materiales que se sometieron a este tipo de ensayo, sus diámetros y las condiciones de trabajo asociadas.

Tabla 4: Muestras de alambre sometidas a ensayos de corrosión					
Calidad		Diámetro	Estado	Número de referencia	
Norma Europea	Norma AISI	mm			
1.4301	304	2,30	Endurecido mecánico parcial	1	
1.4301	304	2,00	Templado en solución	2	
1.4301	304	1,30	Endurecimiento mecánico	3	
Nuevo acero 1,		1,40	Templado en solución	4	
Nuevo acero 1,4		1,40	Endurecido mecánico	5	
Nuevo acero 2,25		Templado en solución 6			
Nuevo acero 2,00		2,00	Endurecido mecánico parcial	8	

La Tabla 5 en cambio enumera los ensayos a los que se sometieron estas muestras y las normas de referencia.

Tabla 5: Ensayos de corrosión en el alambre					
Ensayo	Norma de referencia	Duración			
Bruma salina neutra	UNI ISO 9227 NSS	168 / 400 horas			
Bruma de ácido acético y cobre	UNI ISO 9227 CASS	120 horas			
Ciclos de Kesternich (corrosión en una atmósfera industrial)	DIN 50018 21	4 ciclos de 24 horas que consisten en 8 horas de exposición a SO ₂ y 16 horas exposición al aire del laboratorio			
Ensayo de inmersión en una solución de NaCl 2 M con pH 6,6		168 horas			
Ensayo de corrosión intercristalina	ASTM A262 ensayo E	24 horas en una solución de cobre/sulfato de cobre/ácido sulfúrico			

Resultado de los ensayos:

10

- Ensayo de bruma salina neutra
- 5 Después de la exposición durante 150 horas, ninguna muestra mostró signos de corrosión.

Sólo después de 200 horas, se detectaron algunas manchas de óxido en la superficie de las muestras 5 y 6 y se encontraron algunas áreas más extensas en la muestra ferrítica 7.

Después de 400 horas, estas manchas de óxido fueron amplias, tanto es así que el acero ferrítico se oxidó ampliamente, mientras que algunas zonas del nuevo acero afectadas por el óxido (la extensión de estas áreas es proporcional al grado de endurecimiento mecánico); al mismo tiempo sólo aparecieron pequeñas manchas esporádicas en el acero de tipo 1.4301 en el estado de endurecido mecánico.

• Ensayo de bruma con ácido acético y cobre

Después de 120 horas de exposición, el comportamiento de los diversos alambres varió suficientemente y era posible detectar que el acero ferrítico 1.4016 tenía la mayor área cubierta con los productos de corrosión

(aproximadamente el 40%).

5

30

35

El comportamiento del nuevo acero y del acero 1.4301 en cambio está muy influenciado por el grado de endurecimiento mecánico: como se conoce en la bibliografía, la mejor resistencia a la corrosión es la obtenida con el material en estado templado en la solución, mientras que se empeora por el endurecimiento mecánico. Se observó, sin embargo, que el comportamiento del acero considerado en este estudio está a medio camino entre el tipo 1.4301 y el tipo 14016.

• Ensayos de corrosión en una atmósfera industrial usando ciclos de Kesternich

Después de 4 ciclos, el comportamiento del nuevo acero era totalmente similar al de los otros tipos de acero austenítico, no siendo apreciable la corrosión (la superficie permaneció fundamentalmente sin cambios).

• Ensayos con inmersión en una solución de NaCl 2 M con pH 6,6:

En este caso, el mejor comportamiento fue el del tipo 1.4301, seguido muy de cerca por el nuevo tipo, mientras que el tipo 1.4016 presentaba diversas manchas de óxido.

· Ensayos de corrosión intercristalina

Después del ataque, todas las piezas del ensayo se pudieron doblar a través de 180° sin ningún signo de agrietamiento o de descamación en la superficie sometida a la tensión de tracción.

Los ensayos de corrosión llevados a cabo fueron particularmente numerosos y cubrieron todas las posibles gamas de aplicaciones de tal manera que fue posible determinar las características del nuevo material con una amplia serie de ensayos.

Los ensayos se llevaron a cabo en los productos en el estado de alambre, en diversas condiciones de acabado, y se confirmó, como es bien conocido en la bibliografía, que los materiales en el estado de endurecido mecánico se comportan, en general, peor cuando se someten a agentes agresivos: la explicación de este fenómeno se debe principalmente a la tensión de los granos y a los límites de los granos que hacen que los puntos individuales sean más inestables y por lo tanto más propensos al ataque y también a la transformación martensítica parcial, ya que esta estructura tiene una resistencia a la corrosión que es menor que la de la austenita.

El comportamiento global de la corrosión del nuevo acero fue apenas inferior a la del tipo de referencia 1.4301, para las demás condiciones de endurecimiento mecánico.

Fue particularmente positivo el comportamiento en relación con la corrosión atmosférica y con la corrosión intergranular, en las que no se observaron diferencias en comparación con el tipo de referencia.

Los ensayos adicionales en medio ácido (H₂SO₄ 0,2 M + NaCl 1 g/l) pusieron en evidencia que el acero de la presente invención también presenta mejores curvas de polarización anódica que los aceros similares que tienen un contenido inferior de níquel.

Resistencia a la tracción en caliente

Una de las principales características de los aceros inoxidables es la posibilidad de su uso a temperaturas elevadas. Se llevaron a cabo ensayos rápidos de tracción en caliente para verificar las propiedades mecánicas a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. Las muestras del nuevo acero que se sometieron a este ensayo, en forma de alambres solubilizados de 3 mm de diámetro, se compararon con muestras idénticas de acero 1.4307, 1.4310 y 1.4301.

Los ensayos se llevaron a cabo a 900 °C de acuerdo con la norma EN 10002 parte 5, dando los resultados enumerados en la Tabla 6.

Tabla 6: Propiedades mecánicas durante los ensayos a alta temperatura							
Material		Diámetro de la pieza de	Área de sección transversal mm²	Ensayo de temperatura °C	R _{p0,2}	Rm	
Norma Europea	Norma AISI	ensayo mm	transversar min	temperatura o	MPa	Мра	
1.4301	304	3	7,1	900	91	141	
1.4307	304L	3	7,1	900	94	155	
1.4310	302	3	7,1	900	103	169	
Nuevo	acero	3	7,1	900	90	155	

Los ensayos rápidos de tracción en caliente se llevaron a cabo a una temperatura decididamente elevada (900 °C) en comparación con las temperaturas de funcionamiento permitidas normalmente. Los resultados mostraron que el nuevo acero tiene un comportamiento muy similar al del acero de referencia normal, de tipo 1.4301, mientras que solamente el tipo con un contenido de carbono superior (1.4310) tiene una resistencia en caliente ligeramente superior, a pesar de que tienen el mismo orden de magnitud.

Ensavo de permanencia a alta temperatura

El acero inoxidable básico 1.4301 (AISI 304) es resistente durante periodos bastante largos en un medio de oxidación a alta temperatura: en particular, los usos más comunes de este producto son los que contemplan permanencias en el aire hasta aproximadamente 500 °C. También se ensayó el nuevo acero por su resistencia a temperaturas superiores a la temperatura ambiente por medio de ensayos de calentamiento del aire dentro de un horno de mufla. Los resultados se pueden ver en la Figura 10.

La resistencia se evaluó midiendo la profundidad de la superficie de oxidación, es decir la pérdida de diámetro como resultado de la oxidación. Es posible observar que el nuevo acero se comporta de una manera perfectamente similar a la de los diversos tipos con un alto contenido de níquel hasta una temperatura superior a 800 °C. Como se ha mencionado, las temperaturas que se usan comúnmente para los aceros austeníticos normales (que pertenecen a la familia del acero 1.4301) son aproximadamente 500 °C, mientras que para las aleaciones refractarias con temperaturas más elevadas (con contenidos altos de níquel) o superaleaciones (aleaciones basadas en níquel, que no pertenecen a la familia de los aceros). El nuevo acero es, por lo tanto, perfectamente utilizable a las mismas temperaturas a las que se usa el tipo básico ya que no hay variación en sus características.

Conclusiones

10

15

20

El nuevo acero inoxidable, de acuerdo con la presente invención, con un bajo contenido de níquel, posee características técnicas similares o comparables con aquéllas del acero de tipo 1.4301.

La principal ventaja de este nuevo acero, desde el punto de vista comercial, es una menor dependencia del mercado del níquel y, por lo tanto, su mayor estabilidad desde el punto de vista del precio. Desde el punto de vista técnico, la principal ventaja es su idoneidad extremadamente elevada para el trefilado que permite una gran reducción durante el trefilado y un pequeño número de operaciones intermedias de templado.

El nuevo material es particularmente adecuado como un sustituto para los tipos tradicionales de acero en determinadas aplicaciones específicas

- alambre agrícola, debido a su resistencia óptima a la corrosión atmosférica y a las excelentes propiedades mecánicas que se pueden consequir;
 - alambre brillante para uso doméstico, aparatos eléctricos domésticos, rejillas, bastidores de equipaje, radios de bicicleta, debido a la combinación óptima de resistencia y de resistencia mecánica en el estado de endurecimiento mecánico;
- alambre para bastidores de tendederos de ropa, debido a la buena resistencia a la bruma salina (trazas de cloruros que pueden permanecer en la ropa lavada) y también a la buena resistencia mecánica y a la propiedad

no magnética;

5

- cables y tornillos especiales para componentes electrónicos, debido a su propiedad no magnética en el estado deformado y a su buena deformabilidad en frío;
- alambres para arquitectura, para mallas y para ganchos utilizados en los tejados de pizarra, debido a la resistencia mecánica y a la resistencia a la corrosión ambiental;
 - alambre y varillas de tensión para hornos industriales que funcionan en un medio a baja temperatura (hasta 550 °C, para el tratamiento de cobre, aluminio y otras aleaciones), debido a la excelente resistencia a temperaturas de hasta 800 °C.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un acero inoxidable austenítico que tiene la siguiente composición en peso:

```
0.03 %
            < carbono
                         < 0.07 %
7.0 %
          < manganeso
                            < 8.5 %
0.3 %
               silicio
                             0.7 %
           azufre ≤ 0.030 %
         fósforo ≤ 0.045 %
     16,5 %
              < cromo < 18,0 %
       3.5 % < níguel < 4.5 %
       0.1 % < molibdeno < 0.5 %
         1.0 % < cobre < 3.0 %
        0,1 % < nitrógeno < 0,3 %
```

consistiendo la diferencia en hierro y en impurezas, para la preparación de artículos seleccionados entre: alambres para uso agrícola, alambres para uso doméstico, aparatos eléctricos domésticos, rejillas, bastidores de equipaje, radios de bicicleta; alambre para tendederos de ropa; cables y tornillos para componentes electrónicos; alambres para arquitectura, para mallas y para ganchos usados en los tejados de pizarra; alambres y varillas de tensión para hornos industriales.

5

- 2. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque: 0.04 % < carbono < 0.06 %.
- 10 3. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque: 7,5 % ≤ manganeso < 8,0 %.
 - 4. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque: 0,4 % < silicio 0,6 %.
- 5. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque: azufre < 0,005 %.
 - 6. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque: 0.002 % < azufre < 0.004 %.
 - 7. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque: 0,030 % < fósforo < 0,035 %.
- 20 8. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque: 17,0 % ≤ cromo < 17,5 %.
 - 9. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque: 3.8 % < níquel < 4.2 %.
- 10. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque: 0,1 % < molibdeno < 0,3 %.
 - 11. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque: $2,0 \% \le cobre < 2,5 \%$.
 - 12. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque: 0,15 % < nitrógeno < 0,2 %.
- 30 13. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene la siguiente composición en peso:

consistiendo la diferencia en hierro e impurezas.

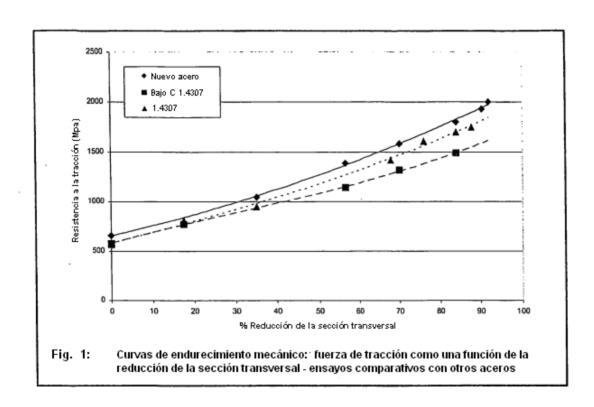
14. Uso de un acero inoxidable austenítico de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene la siguiente composición en peso:

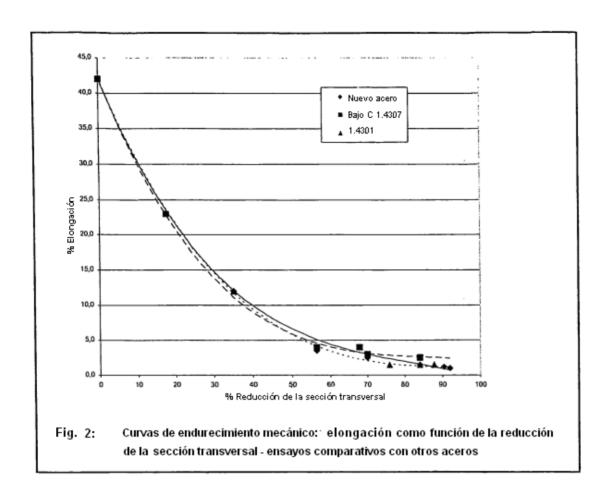
carbono 0,055 %
manganeso 7,50 %
silicio 0,52 %
azufre 0,003 %
fósforo 0,032 %
cromo 17,0 %
níquel 4,0 %
molibdeno 0,19 %
cobre 2,0 %
nitrógeno 0,17 %

consistiendo la diferencia en hierro e impurezas.

15. Artículos que contienen o que consisten en acero inoxidable austenítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque se seleccionan entre: alambres para uso agrícola, alambres para uso doméstico, aparatos electrónicos para el hogar, rejillas, bastidores de equipaje, radios de bicicleta; bastidores para tendederos de ropa; cables y tornillos para componentes electrónicos; alambres para la arquitectura, para mallas y para ganchos utilizados en los tejados de pizarra; alambres y varillas de tensión para hornos industriales.

20





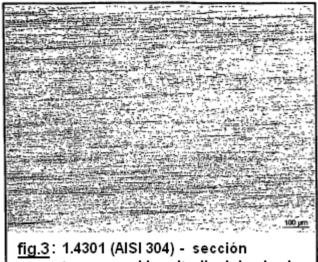


fig.3: 1.4301 (AISI 304) - sección transversal longitudinal de alambre endurecido mecánicamente



fig. 4: Nuevo acero - sección transversal longitudinal de alambre endurecido mecánicamente

