



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 411 382

51 Int. Cl.:

C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/04 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 24.01.2008 E 08705346 (8)
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 13.03.2013 EP 2126151

(54) Título: Acero de decoletaje exento de plomo, y su uso

(30) Prioridad:

26.01.2007 SE 0700192

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **05.07.2013** 

(73) Titular/es:

SANDVIK INTELLECTUAL PROPERTY AB (100.0%) 811 81 Sandviken , SE

(72) Inventor/es:

SANDSTRÖM, MATTIAS; TROGEN, YLVA y KARLSSON, LARS

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

## **DESCRIPCIÓN**

Acero de decoletaje exento de plomo, y su uso

#### Campo técnico

La presente invención se refiere a un acero exento de plomo y a su uso. Más específicamente, se refiere a un acero de decoletaje que está exento de plomo y que tiene buena templabilidad, capacidad de maquinización y resistencia al desaaste.

#### **Antecedentes**

5

10

15

30

35

Hay una pluralidad de diferentes aplicaciones para los aceros de decoletaje. Los ejemplos de aplicaciones están en sondas de medida e instrumentos, como partes de automóviles (tales como sistemas de inyección de combustible y válvulas de precisión para frenos ABS) y partes de relojes, que todos son ejemplos de aplicaciones fabricadas a partir de, y/o de usar, alambres. Las aplicaciones mencionadas utilizan todas ellas alambres o alambrones de pequeñas dimensiones. Esto puede conducir también a la necesidad de usar bajas velocidades de corte durante la fabricación de un componente, debido a las limitaciones del equipo de maquinación usado. En este contexto, se consideran que pequeñas dimensiones son los diámetros de alambre inferiores a 15 mm. Las aplicaciones anteriormente mencionadas requieren, por lo general, que las propiedades de capacidad de maquinización, templabilidad y resistencia al desgaste estén simultáneamente optimizadas. En algunos casos, también pueden ser de importancia las propiedades frente a la corrosión, es decir la tendencia a la formación de óxido, durante el almacenamiento y/o la fabricación de un componente del acero.

Los aceros de decoletaje usados comúnmente hoy en día contienen, con frecuencia, plomo, que es un elemento eficaz para proporcionar la capacidad de maquinización deseada. Sin embargo, el plomo es un elemento peligroso para el medio ambiente y, por lo tanto, el desarrollo dentro de la legislación medioambiental indica que el plomo puede llegar a prohibirse como material aleante en el acero. En este contexto, se considera que medioambientalmente propicio significa no peligroso para la naturaleza o para las personas en estrecha proximidad con el material durante la fabricación, especialmente el trabajo en caliente, la maquinización de los componentes, el uso y reciclaje.

Un ejemplo de un acero de decoletaje que contiene plomo es el Sandvik 20AP, que tiene una composición nominal de 1% en peso de C, 0,2% en peso de Si, 0,4% en peso de Mn, 0,05% en peso de S y 0,2% en peso de Pb. Este acero tiene muy buena capacidad de maquinización, resistencia al desgaste y templabilidad, así como una excelente estabilidad dimensional después de un tratamiento térmico. Debido a estas propiedades, es muy adecuado para componentes largos y estrechos, tales como ejes en instrumentos de medida y válvulas de precisión, especialmente en la industria de la automoción. También se puede usar en otras aplicaciones tales como componentes de relojes, sondas de medida y herramientas de precisión. Sin embargo, ya que este material contiene plomo, no se considera medioambientalmente propicio.

En los documentos US 2003/0113223 A1, EP 1270757 A y US 5.648.044 A, se pueden hallar ejemplos de aceros de decoletaje exentos de plomo. Estos aceros, sin embargo, no proporcionan propiedades que sean satisfactorias para todas las dimensiones y, por lo tanto, no constituyen composiciones apropiadas.

Por consiguiente, es un objeto de la invención proporcionar un acero alternativo que se pueda usar como alambre, especialmente en pequeñas dimensiones, y que no sea periudicial para el medio ambiente.

#### Resumen

- El objeto se consigue mediante un acero según la reivindicación 1, El acero está exento de plomo y es, por consiguiente, mucho menos peligroso para el medio ambiente. Además, tiene una alta templabilidad, buena capacidad de maquinización y alta resistencia al desgaste. También tiene propiedades similares o ligeramente mejores frente a la corrosión en comparación con la técnica anterior, tal como el acero Sandvik 20AP que contiene plomo.
- 45 El acero de decoletaje exento de plomo, según la invención, es muy adecuado para usarlo en aplicaciones tales como sondas de medida e instrumentos, partes de automóviles, tales como sistemas de inyección de combustibles, y válvulas de precisión para frenos ABS. También es muy adecuado para uso en relojes.

Incluso aunque el acero está desarrollado para usarlo en pequeñas dimensiones, principalmente en aplicaciones como las anteriormente mencionadas, también se puede usar en otras aplicaciones que demandan templabilidad y capacidad de maquinización, y en las que se considera que los aceros de decoletaje son una selección de material apropiado.

## Breve descripción de los dibujos

	Figura 1a	muestra la dureza Vickers (HV1) de algunas composiciones sometidas a ensayo, como una función de la velocidad de enfriamiento para algunos hornadas de prueba.
5	Figura 1b	muestra una ampliación de una parte de la Figura 1a. La sección marcada en la Figura 1a representa el área que ha sido ampliada.
	Figura 2	muestra la capacidad de maquinización de algunas composiciones sometidas a ensayo como el desgaste del flanco en una arista de corte en función del tiempo de corte al usar una velocidad de corte de 15 m/minuto.
10	Figura 3	muestra la capacidad de maquinización de algunas composiciones sometidas a ensayo como el desgaste del flanco en una arista de corte en función del tiempo de corte al usar una velocidad de 30 m/minuto.
	Figura 4	muestra el volumen maquinizado para algunas composiciones sometidas a ensayo cuando el desgaste del flanco en una inserción de corte era de 0,1 mm, para velocidades de corte de 15 m/minuto y 30 m/minuto, respectivamente.
15	Figura 5	muestra el resultado de los cálculos teóricos del contenido de carbono en la austenita y la fracción molar de la cementita restante a 800°C, para algunas composiciones.
	Figura 6	muestra la capacidad de maquinización de algunas composiciones sometidas a ensayo como el cambio del diámetro en función de las partes maquinizadas al usar una velocidad de corte de 20 m/minuto.
20	Figura 7	muestra la capacidad de maquinización de algunas composiciones sometidas a ensayo como el cambio del diámetro en función de las partes maquinizadas al usar una velocidad de corte de 30 m/minuto.
25	Figura 8	muestra la capacidad de maquinización de algunas composiciones sometidas a ensayo como la rugosidad superficial en función de las partes maquinizadas al usar una velocidad de corte de 20 m/minuto.
	Figura 9	muestra la capacidad de maquinización de algunas composiciones sometidas a ensayo como la rugosidad superficial en función de las partes maquinizadas al usar una velocidad de corte de 30 m/minuto.

#### Descripción detallada

35

40

45

30 El contenido y el efecto de los diferentes elementos se describen más adelante, en donde todas las cifras que se refieren al contenido están en tanto por ciento en peso (% en peso).

C 0,65 – 1,2% en peso

El carbono mejorará la dureza del acero aumentando la dureza de la martensita y aumentando la fracción de carburo. Una cantidad de carbono demasiado alta puede, sin embargo, deteriorar la capacidad de maquinización. Por lo tanto, el límite superior de carbono en este acero será del 1,2% en peso con el fin de evitar una disminución de la capacidad de maquinización. Con el fin de conseguir la dureza y la resistencia al desgaste apropiadas de un componente de acero fabricado que se va a usar en la aplicación buscada, el límite inferior deberá ser del 0,85% en peso.

Un bajo contenido de carbono es beneficioso para la capacidad de maquinización, pero tiene un efecto perjudicial sobre otras propiedades. Estos efectos perjudiciales se pueden neutralizar mediante cantidades aumentadas de elementos alternativos. Un contenido de carbono reducido puede disminuir la templabilidad, pero se puede compensar mediante un aumento de elementos, tales como manganeso, cromo, cobre y níquel, que mejoran la templabilidad, es decir retrasan la transformación a perlita/bainita. Un contenido reducido de carbono conduce también a una fracción disminuida de carburos, que se puede compensar mediante un aumento de los elementos formadores de carburos, principalmente cromo. Sin embargo, un contenido elevado de cromo tendrá que compensarse con el contenido de carbono y la temperatura de endurecimiento, con el fin de obtener una óptima combinación de dureza y de resistencia al desgaste del material. Según una realización preferida, el contenido de carbono será de 0,9 – 1,1% en peso.

Si 0,1 - 0,5% en peso

50 El silicio tiene un efecto de endurecer la solución. El silicio aumenta también la actividad del carbono durante el revenido. Además, debido a la alta afinidad hacia el oxígeno, el silicio se usa con frecuencia para desoxidar el acero

durante la fabricación, con el fin de mejorar la pureza del material. Estos efectos no se pueden conseguir con un contenido de silicio inferior al 0,1% en peso. A altos contenidos de silicio se deteriora la capacidad de tratamiento de conformado en caliente. Por lo tanto, el contenido de silicio no excederá el 0,6% en peso de silicio, preferiblemente como máximo el 0,4% en peso. Según una realización preferida, el contenido de silicio es del 0,15 – 0,3% en peso, más preferiblemente 0,2 – 0,3% en peso.

# Mn 0,4 - 1,2% en peso

5

10

25

30

35

40

45

El manganeso influye en la morfología de los sulfuros y conduce a la formación de sulfuros de manganeso que aumentan la capacidad de maquinización del acero. El manganeso conduce también a una tendencia a un aumentado endurecimiento por acritud y a una templabilidad más alta. Grandes cantidades de manganeso en un acero de decoletaje pueden, no obstante, reducir la resistencia a la corrosión. Contenidos de manganeso inferiores al 0,4% en peso conducen a una cantidad insuficiente de sulfuros, mientras que una cantidad en exceso de manganeso, más del 1,2% en peso, da como resultado una aumentada tendencia de endurecimiento por acritud que, a su vez, conduce a una capacidad de maquinización disminuida. Preferiblemente, el contenido de Mn es de 0,5 – 1,1% en peso, más preferiblemente 0,5 – 0,7% en peso.

#### 15 P 0,05% en peso, como máximo

El fósforo es, por lo general, nocivo para el acero debido al riesgo de fragilización. Un contenido de fósforo por encima del 0,2% en peso es, por lo tanto, desfavorable. En este caso, se establece que la cantidad de fósforo va a ser como máximo del 0,05% en peso, con el fin de hacer posible la recirculación de la chatarra durante la maquinización. Preferiblemente, el acero tendrá un contenido de fósforo del 0,03% en peso, como máximo.

### 20 S 0.04 - 0.3% en peso

El azufre aumenta la capacidad de maquinización del acero debido a la formación de sulfuros, por ejemplo sulfuros de manganeso. Estos sulfuros sufren fácilmente deformación plástica durante el laminado, la forja o el estirado en frío, y el desgaste de la herramienta durante la maquinización se reduce drásticamente. El contenido de azufre necesario para conseguir una mejora en la capacidad de maquinización es del 0,04% en peso o más, preferiblemente al menos el 0,05% en peso, más preferiblemente al menos 0,08% en peso. Sin embargo, un alto contenido de azufre podrá dar problemas durante el conformado en caliente. Las propiedades de corrosión y la calidad de la superficie pueden estar también afectadas negativamente. Los resultados de las investigaciones previas han indicado que el contenido máximo de azufre es de alrededor del 0,3% en peso. La capacidad de maquinización de un acero con un contenido de azufre por encima de este límite no está tan afectada positivamente por un contenido aumentado de azufre en comparación con un material con un contenido de azufre por debajo del 0,3% en peso. Por lo tanto, el contenido de azufre deberá ser como máximo del 0,3% en peso, preferiblemente como máximo el 0,25% en peso, más preferiblemente como máximo el 0,15% en peso.

## Cr 2% en peso como máximo

El cromo en cantidades altas conducirá a la formación de acero inoxidable. En cantidades más bajas mejorará las propiedades de corrosión. El cromo es también un elemento que mejora la templabilidad, y formará sulfuro de cromo si el contenido de manganeso es demasiado bajo. En la presente invención el contenido de cromo será del 2% en peso, como máximo, para evitar cualquier efecto negativo sobre las propiedades del material. Un contenido más alto de cromo da como resultado un agudo incremento de la fracción de carburo y una disminución del contenido de carbono en la matriz, lo que origina una dureza inferior de la martensita. A contenidos más altos de cromo se esperan también cambios en la estructura del carburo de la cementita. Preferiblemente, el contenido de cromo será de 0,1 – 0,8% en peso, más preferiblemente 0,1 – 0,5% en peso.

#### Ni 1% en peso, como máximo

El níquel añadido en pequeñas cantidades no tiene un efecto sustancial sobre la capacidad de maquinización, la corrosión o la templabilidad. En cantidades más altas, el níquel estabiliza la fase austenítica y aumenta la cantidad de austenita retenida después del endurecimiento, lo que reduce la dureza, aunque se puede mejorar la templabilidad y la tenacidad. Debido a los altos costes de las aleaciones de níquel, el contenido de níquel estará por debajo del 1% en peso, preferiblemente 0,5% en peso como máximo, más preferiblemente el 0,4% como máximo.

# Mo 0,5% en peso, como máximo

El molibdeno aumenta la templabilidad. Sin embargo, un alto contenido de molibdeno podría perjudicar la capacidad del acero para ser trabajado en caliente. El límite superior para el molibdeno será, por lo tanto, en este caso, del 0,5% en peso. El molibdeno con frecuencia está presente en niveles de impurezas debido a la materia prima usada, es decir hasta aproximadamente el 0,1% en peso.

## Cu 2% en peso, como máximo

El cobre podría dar un efecto positivo sobre la capacidad de maquinización en lo que respecta al tiempo de vida de la herramienta, como por ejemplo en el torneado. También se ha registrado que el cobre da unas propiedades mejoradas de corrosión y, en particular, reduce la velocidad de la corrosión general. Sin embargo, si se añade cobre en contenidos demasiado altos, podría disminuir la ductilidad del material en caliente y deteriorarse la capacidad de crear tantas virutas pequeñas como sea posible. El cobre puede añadirse, por lo tanto, en una cantidad de hasta el 2% en peso. Preferiblemente, el contenido de cobre es de 0,02 – 1,8% en peso, más preferiblemente 0,3 – 1,7% en peso. Según una realización, la aleación puede contener 0,3 – 1,0% en peso de Cu.

#### Al 0,1% en peso, como máximo

Normalmente, el aluminio se añade al material como un agente desoxidante con el fin de mejorar la pureza del acero. Sin embargo, grandes cantidades de aluminio tendrán un efecto negativo en la capacidad de maquinización que, a su vez, aumenta el desgaste de la herramienta debido a la cantidad aumentada de óxidos de aluminio duros y frágiles en el acero. En la presente invención, el contenido de aluminio será, por lo tanto, tan bajo como sea posible, <0,1% en peso, para evitar una capacidad de maquinización reducida. Debido al efecto negativo sobre la vida de la herramienta originada por los óxidos de aluminio que hay en el acero, se deberá usar preferiblemente silicio como agente desoxidante durante la fabricación del acero según la presente invención.

#### B 0,008% en peso, como máximo

20

40

50

El boro aumenta la templabilidad del acero y también, en pequeñas cantidades, mejora la capacidad de ser trabajado en caliente. Sin embargo, se considera que algunas veces la formación de nitruros de boro origina un aumentado desgaste de la herramienta debido a la dureza relativamente alta de las inclusiones formadas. El boro en excesivas cantidades se considera también que, por lo general, origina una pobre ductilidad del material en caliente. Por consiguiente, el contenido de boro será en el acero del 0,008% en peso como máximo, preferiblemente el 0,005% en peso como máximo. Según una realización, el acero está exento de adiciones de boro.

#### Bi + Se + Te 0,005% en peso, como máximo

El bismuto mejora la capacidad de maquinización. Sin embargo, formar aleaciones con bismuto es bastante caro. El selenio y el telurio son también elementos que mejoran la capacidad de maquinización. Sin embargo, la cantidad, a la vez, de selenio y telurio será tan baja como sea posible, principalmente debido a razones medioambientales y de coste. El bismuto, selenio y telurio se pueden añadir hasta un máximo del 0,005% en total. Según una realización preferida, el acero no contiene adición alguna de bismuto, selenio o telurio.

#### 30 Ti + Nb + Zr + V 0,2% en peso, como máximo

El contenido de titanio será tan bajo como sea posible para evitar la formación de inclusiones de carbonitruros de titanio. Estas inclusiones son muy duras y conducirán a un aumentado desgaste de la herramienta. De ahí que el contenido de titanio será tan bajo como sea posible.

Normalmente, el niobio es útil para impedir el engrosamiento de los granos cristalinos del acero a alta temperatura, pero los nitruros de niobio formados endógenamente tendrán un efecto perjudicial sobre la capacidad de maquinización. Por consiguiente, el contenido de niobio se mantendrá tan bajo como sea posible.

En materiales no destinados específicamente a aplicaciones que requieran maquinización, se añade algunas veces circonio para impedir el crecimiento de grano durante el tratamiento y para disminuir la fragilidad del acero. Sin embargo, el circonio puede formar carburos y/o nitruros, los cuales aumentan el desgaste de la herramienta. Por lo tanto, el contenido de circonio será tan bajo como sea posible.

El vanadio se combina con nitrógeno y carbono para formar carbonitruros, los cuales impiden el crecimiento de grano en el acero. Sin embargo, los carbonitruros de vanadio tienen el mismo efecto que los carbonitruros de titanio sobre el desgaste de la herramienta, lo que significa que el contenido de vanadio será tan bajo como sea posible.

Por consiguiente, para evitar los efectos negativos sobre la capacidad de maquinización, la suma de las adiciones de titanio, niobio, circonio y vanadio serán como máximo el 0,2% en peso. Según una realización, el acero está exento de adiciones de titanio, niobio, circonio y vanadio. Hay que indicar, sin embargo, que estos elementos pueden estar presentes como impurezas debido a la elección de la materia prima.

## Impurezas

El acero puede contener también impurezas que normalmente se dan debido a la materia prima usada y/o al procedimiento de fabricación seleccionado. El contenido de estas impurezas estará, sin embargo, controlado de manera que las propiedades del acero producido no se vean sustancialmente afectadas por la presencia de estas impurezas. Un ejemplo de semejante impureza es el nitrógeno que se mantiene adecuadamente por debajo del

# ES 2 411 382 T3

0,08% en peso. Otros ejemplos son el fósforo y el aluminio, que han sido descritos anteriormente, y sus cantidades deberán estar cuidadosamente controladas.

El acero según la invención se puede producir mediante procedimientos convencionales de fusión, tales como fusión en horno de alta frecuencia o AOD. El acero se puede endurecer adecuadamente a temperaturas de homogeneización de 750 – 950°C.

Según una realización preferida, el acero tiene una composición aproximada (en tanto por ciento en peso) de:

	С	1
	Si	0,2
	Mn	0,5
10	Р	0,02, como máximo
	S	0,1
	Cr	0,2
	Ni	0,4, como máximo
	Cu	1,5

5

15

el resto Fe y las impurezas que se dan normalmente.

Según otra realización preferida, el acero tiene una composición aproximada (en tanto por ciento en peso) de:

	С	1
	Si	0,3
	Mn	1
20	Р	0,02, como máximo
	S	0,1
	Cr	0,2
	Ni	0,05
	Cu	0,03

25 el resto Fe y las impurezas que se dan normalmente.

Según una tercera realización preferida, el acero tiene una composición aproximada (en tanto por ciento en peso) de:

	С	1
30	Si	0,2
	Mn	0,5
	Р	0,02, como máximo
	S	0,1
	Cr	0,5
35	Ni	0,4
	Cu	0.4

el resto Fe y las impurezas que se dan normalmente.

Según una cuarta realización preferida, el acero tiene una composición aproximada (en tanto por ciento en peso) de:

C 0,9

Si 0,2

Mn 0,5

5

15

20

25

P 0,02, como máximo

S 0,1

Cr 1,5

Ni 0,1, como máximo

Cu 0,4

10 el resto Fe y las impurezas que se dan normalmente.

El acero según la presente invención tiene habitualmente una dureza, cuando se ha endurecido a aproximadamente 800°C, de al menos 850 HV1 al enfriarlo rápidamente, y de al menos 600 HV1 después de 30 minutos de revenido a 300°C. También tiene una capacidad de maquinización que, en términos de tiempo de corte antes de que se alcancen los criterios de desgaste del inserto, es tan buena como la capacidad de maquinización de un correspondiente acero aleado con plomo. Al usar insertos reemplazables de metal duro y una velocidad de corte de aproximadamente 15 m/minuto, se puede alcanzar un tiempo de corte de al menos 10 horas.

#### Ejemplo 1 - Composiciones

Se produjeron doce hornadas de prueba diferentes de la aleación según la invención, mediante fusión en horno de alta frecuencia con posterior colada en lingotes de 270 kg. Con el fin de impedir el agrietamiento, se dejaron enfriar lentamente los lingotes a temperatura ambiente desde aproximadamente 1550°C en un medio ambiente aislado, durante una semana, antes de volver a calentarlos y forjarlos en forma de barras redondas de 45 mm de Ø. Antes de todos los ensayos, se recocieron los materiales a aproximadamente 750°C durante aproximadamente 4 horas, seguido de un enfriamiento controlado a una velocidad de aproximadamente 10°C/h.

Las composiciones químicas para las hornadas de prueba y para el material de referencia que contiene plomo (REF1) se dan en la Tabla 1, en la que todas las cifras se dan en tanto por ciento en peso. El material de referencia se produjo por medio de fusión a gran escala, refino secundario y colada continua.

Tabla 1

Hornada	С	Si	Mn	S	Cr	Ni	Cu	Otros
-68	0,97	0,24	0,50	0,046	0,17	0,07	0,025	
-69	0,93	0,22	0,54	0,091	0,17	0,06	0,026	
-70	0,96	0,27	1,10	0,097	0,18	0,06	0,026	
-71	1,00	0,22	0,89	0,24	0,16	0,06	0,025	
-72	1,01	0,23	0,57	0,12	0,17	0,06	0,026	B 41 ppm
-73	0,99	0,21	0,52	0,094	0,17	0,37	0,026	
-74	1,01	0,23	0,53	0,11	0,52	0,35	0,36	
-75	1,01	0,22	0,52	0,11	0,17	0,36	0,51	
-76	1,01	0,20	0,51	0,088	0,17	0,06	1,65	
-77	0,91	0,22	0,53	0,091	0,17	0,33	1,50	
-79	1,02	0,20	0,48	0,057	0,18	0,06	0,028	Bi 0,047%
-99	1,00	0,26	0,65	0,067	0,18	0,07	0,023	Ca 33 ppm

Todas las composiciones de las hornadas de prueba contenían 0,03% de P como máximo, 0,02% de N como máximo, 0,05% de Mo como máximo, 0,05% de Al como máximo y 0,03% de V como máximo, que se consideró que eran impurezas en las hornadas de prueba. El Mo puede, sin embargo, añadirse al material, en algunos casos, con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión.

## 5 Ejemplo 2 – Templabilidad

10

15

20

25

30

Se endurecieron muestras de ensayo de las hornadas -68 a -77, -79 y -99, del Ejemplo 1, en forma de muestras huecas con diámetro exterior de 4,9 mm, diámetro interior de 4,1 mm, y una longitud de 12,5 mm, calentando desde temperatura ambiente hasta 800°C, a una velocidad de 25°C/s. Las muestras de ensayo se mantuvieron a 800°C durante 5 minutos. Después de eso, se consiguió el enfriamiento de las muestras de ensayo con velocidades de enfriamiento controladas inundando las muestras con helio. La templabilidad de las hornadas se comprobó usando un dilatómetro de temple con el fin de llevar a cabo la velocidad de enfriamiento controlada. Una velocidad de enfriamiento lenta puede conducir a transformaciones de fase indeseables de la fase austenita, tal como a bainita o a perlita, en vez de martensita, lo que conduce a una disminución de la dureza del material.

Después del tratamiento térmico, se investigaron las muestras con respecto a la dureza Vickers (HV1) y a la microestructura. En la Figura 1a y en la Figura 1b, la dureza de los materiales sometidos a ensayo después del endurecimiento, se muestran como una función del tiempo (número de segundos) que tarda en enfriar el material desde 800°C a 700°C. Las velocidades de enfriamiento variaban desde aproximadamente 30°C/s a 400°C/s. Los resultados del ensayo mostrados en la Figura 1a y en la Figura 1b también están reflejados en la Tabla 2.

Se puede ver que tres materiales, las hornadas -70, -74 y -77, tienen una templabilidad más alta que los otros materiales, lo que se muestra por una dureza más alta incluso después de endurecer a velocidades de enfriamiento más bajas. Es bien sabido que una velocidad de enfriamiento más baja, aunque consiguiendo todavía una dureza satisfactoria, indica que el material se puede producir más fácilmente ya que la velocidad de temple es menos crítica. La hornada -70 tiene un alto contenido de manganeso (1,1% en peso) mientras que la hornada -74 tiene contenidos relativamente altos de cromo, níquel y cobre (0,53%, de Cr, 0,35% de Ni, y 0,36% de Cu), y la hornada -77 tiene un contenido relativamente alto de níquel (0,34%) y un contenido alto de cobre (1,50%). Para los otros materiales sometidos a ensayo, las diferencias en la templabilidad son menos sensibles.

Tabla 2

Hornada	1			2		3		4	
	Dureza	Tiempo	Dureza	Tiempo	Dureza	Tiempo	Dureza	Tiempo	
	(HV1)	(s)	(HV1)	(s)	(HV1)	(s)	(HV1)	(s)	
-68	944	0,24	914	0,82	384	1,04	341	2,33	
-69	935	0,24	920	0,62	384	0,99	362	2,69	
-70	894	0,24	913	0,66	871	1,4	423	2,2	
-71	920	0,24	917	0,57	368	1,04	334	2,08	
-72	914	0,24	920	0,82	399	1,4	338	2,3	
-73	931	0,24	914	0,67	396	1,39	326	2,32	
-74	937	0,24	955	0,51	838	1,5	828	3,04	
-75	947	0,24	768	0,72	425	1,03	380	2,08	
-76	896	0,24	890	0,51	510	1,37	583	2,76	
-77	888	0,24	892	0,64	873	1,17	685	2,33	
-79	937	0,24	934	0,49	370	1,08	372	2,33	
-99	937	0,24	-	-	412	1,17	409	1,52	

Las investigaciones de las microestructuras, después del endurecimiento, indican que las durezas más altas en las hornadas -70, -74, y -77, incluso después de velocidades de enfriamiento más bajas, son debidas a una cantidad más alta de martensita y no son debidas a la formación de bainita.

Los resultados del ensayo indican que el manganeso y el cromo, así como altas cantidades de cobre, tienen un efecto beneficioso sobre la templabilidad, mientras que cantidades más pequeñas de cobre (aproximadamente 0,5% en la hornada -75), así como adiciones de níquel, azufre, boro, bismuto y calcio, no tienen o únicamente tienen un limitado impacto sobre la templabilidad. El aumento en la templabilidad se considera, por lo tanto, que depende principalmente de los elementos manganeso y cromo, donde una cantidad aumentada de cada uno de ellos mejora la templabilidad del material.

## Ejemplo 3 – Endurecimiento seguido de revenido

Además del ensayo de templabilidad del Ejemplo 2, algunas de las muestras se usaron también para investigar la dureza del material después del endurecimiento seguido de revenido. La Tabla 3 muestra la dureza (HV1) para los materiales después de endurecer a aproximadamente 800°C, durante aproximadamente 5 minutos, y a continuación un revenido durante 30 minutos a cuatro temperaturas diferentes, 100°C, 200°C, 300°C, y 500°C. Los resultados muestran que las diferencias de dureza después del endurecimiento y el revenido son pequeñas. La mayor diferencia de dureza entre las diferentes hornadas se puede ver antes del revenido, es decir después del endurecimiento, o después de un revenido a temperaturas por debajo de 300°C.

#### 15 Tabla 3

5

10

25

30

Hornada	Dureza [HV1]									
	Después del endurecimiento	Revenido	Revenido	Revenido	Revenido					
		a 100ºC	a 200°C	a 300ºC	a 500°C					
-68	944 ± 14	908 ± 4	no comprobada	657 ± 6	403 ± 1					
-69	935 ± 14	894 ± 16	no comprobada	658 ± 14	359 ± 14					
-70	894 ± 10	940 ± 35	689 ± 8	673 ± 0	398 ± 6					
-71	920 ± 8	920 ± 5	no comprobada	652 ± 12	412 ± 4					
-72	914 ± 4	898 ± 1	no comprobada	653 ± 3	403 ± 7					
-73	931 ± 7	930 ± 12	no comprobada	650 ± 17	402 ± 6					
-74	937 ± 12	904 ± 2	771 ± 13	$657 \pm 0$	395 ± 3					
-75	947 ± 4	934 ± 5	no comprobada	663 ± 3	420 ± 7					
-76	896 ± 8	920 ± 5	no comprobada	669 ± 14	421 ± 13					
-77	888 ± 13	911 ± 0	no comprobada	959 ± 3	422 ± 1					
-79	937 ± 12	951 ± 12	no comprobada	651 ± 3	403 ± 4					
-99	937 ± 12	937 ± 18	798 ± 6	669 ± 7	no comprobada					

Resulta claro que la diferencia de dureza, después del endurecimiento y el revenido, es pequeña entre las aleaciones investigadas. Una temperatura de revenido por debajo de 300°C da la diferencia más alta entre las aleaciones respecto a la dureza y al contenido de austenita residual.

#### 20 Ejemplo 4 – Capacidad de maquinización

Se comprobó la capacidad de maquinización de todas las composiciones dadas en el Ejemplo 1. Las muestras de ensayo tenían un diámetro de aproximadamente 40 mm, y la superficie había sido torneada por adelantado para minimizar el efecto de los defectos superficiales.

Para todos los ensayos de maquinización, la operación fue una operación de torneado longitudinal con una profundidad de corte que cambiaba continuamente entre 0,5 mm y 1,5 mm. La velocidad de corte fue de 15 m/minuto. Además, algunos de los materiales fueron sometidos a ensayos a una velocidad de corte de 30 m/minuto. El avance de corte para todos los ensayos fue de aproximadamente 0,05 mm/revolución. Los ensayos de maquinización se realizaron con insertos reemplazables de metal duro revestido del tipo Coromant CoroCut XS 3010, calidad GC 1025. La evaluación se hizo midiendo el desgaste del inserto como una función del tiempo de corte. Los resultados se ilustran en la Figura 2 y en la Figura 3 como desgaste del flanco de la arista de corte como una función del tiempo de corte en minutos.

# ES 2 411 382 T3

Los resultados muestran que las todas composiciones de los materiales sometidos a ensayo excepto una (hornada -77), dan una velocidad de desgaste de la herramienta en el mismo intervalo, o más lenta, que el material de referencia que contiene plomo REF1.

Cantidades más altas de azufre y/o manganeso dan una mejor capacidad de maquinización respecto a la velocidad de desgaste de la herramienta, probablemente debido a un contenido más alto de sulfuros de manganeso en el material. Parece que el boro tiene un efecto beneficioso sobre la capacidad de maquinización (hornada -72). Una cantidad alta de cobre (aproximadamente 1,5% en las hornadas -76 y -77) parece que perjudica la capacidad de maquinización respecto al desgaste de la herramienta. Una pequeña cantidad de cobre, como por ejemplo hasta aproximadamente el 0,5% (hornadas -74 y -75), no parece que tenga ningún efecto sustancial sobre el desgaste de la herramienta.

Se comprobó también la capacidad de maquinización para alguno de los materiales sometidos a ensayo en el Ejemplo 1 a la velocidad de corte de 30 m/minuto. Como una función del tiempo, el desgaste de la herramienta se fue propagando para los materiales sometidos a ensayo a la misma velocidad, o más baja, en comparación con el material de referencia que contiene plomo (REF1). La Figura 3 muestra el resultado de los ensayos con velocidad de corte de 30 m/minuto. Según los ensayos con velocidad de corte de 15 m/minuto, una cantidad más alta d azufre y/o de boro dan mejor capacidad de maquinización respecto al desgaste de la herramienta. El efecto positivo del manganeso se reduce en comparación con los resultados de los ensayos con velocidad de corte más baja.

La Figura 4 ilustra el volumen maquinizado para algunos de los materiales sometidos a ensayo a diferentes velocidades de corte (15 m/minuto y 30 m/minuto) cuando el desgaste del flanco era de 0,1 mm. El resultado para la hornada -70 es una extrapolación, ya que el ensayo se detuvo antes de que se alcanzara el criterio de desgaste del flanco. En comparación con la velocidad de corte más baja, la velocidad de corte más alta dio, por lo general, una cantidad más alta de desgaste de la herramienta como una función del volumen maquinizado. Fueron excepciones la hornada -68 y el material aleado con bismuto, es decir la hornada -79.

### Ejemplo 5 - Resistencia al desgaste

5

10

15

20

35

40

45

50

La resistencia del material frente al desgaste por deslizamiento depende de muchos parámetros del material y de los parámetros de aplicación. Sin embargo, para muchas aplicaciones en el campo técnico de los materiales de ensayo es probable que los dos principales parámetros del material que influyen en la resistencia al desgaste sean la dureza de la matriz y la cantidad de partículas duras en el material.

Con la suposición de que la dureza de la matriz del material endurecido es proporcional a la cantidad de carbono disuelto en la austenita, a la temperatura de endurecimiento, y que la cantidad de partículas duras en la material viene dada por la cantidad de cementita que no se vuelve a disolver a la temperatura de endurecimiento, se hizo una comparación teórica entre los materiales de ensayo del Ejemplo 1.

Se realizaron los cálculos teóricos usando el Thermo-Calc (versión Q, base de datos CCTSS). Hay que indicar que estos cálculos suponen un equilibrio y, por lo tanto, servirán únicamente como guía para lo que en realidad pudiera esperarse. El resultado a la temperatura de 800°C, que se considera que es una temperatura adecuada para el endurecimiento de las aleaciones según la invención, se muestra en la Figura 5.

Los resultados muestran que las diferencias entre los materiales de ensayo son bastante pequeñas. La alta cantidad de cementita y el bajo contenido de carbono a la temperatura de endurecimiento en la hornada -74 se deben al contenido más alto de cromo, que estabiliza la cementita. Con una temperatura de endurecimiento más alta se puede disolver más de la cementita de la hornada -74, dando una cantidad más alta de carbono en la matriz. Por otro lado, un contenido más alto de carbono en la matriz eleva la tendencia a la formación de austenita residual al templar el material. Una alta cantidad de austenita residual disminuye la dureza y podría también perjudicar la resistencia del material al desgaste.

Para la hornada -77, el contenido inferior de carbono da menos carbono disuelto en la austenita, así como menos cantidad de cementita restante, a la temperatura de endurecimiento.

# Ejemplo 6 – Corrosión

En una cámara climática se comprobó la resistencia a la corrosión de las hornadas según el Ejemplo 1, excepto para la hornada -99. El nivel de humedad se ha variado según un programa cíclico con el fin de simular las condiciones medioambientales reales a las que pudiera estar sometido el acero. El ciclo principal se desarrolla sobre una repetición del Ciclo 1 dado a continuación.

### Ciclo 1

Paso 1 Estado constante a 35°C y 90% de humedad relativa (HR) durante 7 horas,

Paso 2 Reducción lineal hasta una humedad relativa (HR) del 45% durante un periodo de 1,5 horas.

Paso 3 Estado constante a 35°C y 45% de humedad relativa (HR) durante 2 horas.

Paso 4 Aumento lineal hasta una humedad relativa (HR) del 90% durante 1,5 horas.

Se prepararon tres muestras de ensayo de 40 mm Ø x 10 mm, a partir de cada material. Se tornearon las superficies envolventes de las muestras y se pulieron las superficies finales.

Antes de comenzar, todas las muestras se sumergieron durante una hora en una solución de cloruro de sodio (NaCl al 1%) y se dejó que el fluido en exceso saliera durante aproximadamente 5 minutos, para acelerar la velocidad de corrosión. Para el primer ciclo, se sustituyó el Paso 1 por el Paso 5.

Paso 5 Estado constante a 35°C y 90% de humedad relativa (HR) durante 6 horas.

Se inspeccionaron las muestras al cabo de 8, 24, 48, y 96 horas de exposición al ciclo anteriormente dado. En cada inspección, se clasificó la cantidad de corrosión con respecto al área corroída de cada muestra. Se usaron las siguientes designaciones:

A = no hay corrosión sobre la muestra

B = se corroe menos del 20% de la superficie

C = se corroe entre el 20% y el 70% de la superficie

D = se corroe más del 70% de la superficie

Los resultados dados en la Tabla 4 muestran que la resistencia a la corrosión, y en particular el tiempo para iniciar la corrosión general, se reducen cuando los contenidos de azufre y de manganeso son altos para dar como resultado la formación de sulfuros de manganeso. Esto se puede ver, por ejemplo, en la hornada -71 y en la hornada -70, que muestran un ataque de corrosión según la clasificación D, ya al cabo de 24 horas. Al parecer otros elementos no tienen un impacto significativo.

Únicamente existen diferencias de poca importancia entre las aleaciones. De forma similar al material de referencia (REF1), todas las aleaciones se corroerán con el tiempo si los materiales no están protegidos contra la corrosión. Para la aplicación deseada, la corrosión no es un problema. Sin embargo, para su proceso de manipulación, se tiene que verificar que no se deja desprotegido el material durante un largo periodo de tiempo. Varias de las aleaciones descritas en la presente descripción presentan una resistencia a la corrosión más alta durante prologados periodos de tiempo que el material de referencia.

Tabla 4

20

25

	Tiempo de exposición/clasificación						
Hornada Nº	8 horas	24 horas	48 horas	96 horas			
-68	B, B, B	C, C, B	C, C, B	C, C, C			
-69	C, C, B	C, C, C	C, C, C	C, D, D			
-70	C, C, C	D, C, C	D, C, C	D, D, D			
-71	C, C, C	D, C, C	D, C, D	D, C, D			
-72	C, B, B	C, C, B	D, C, C	D, C, C			
-73	C, B, B	C, C, C	C, C, C	C, C, C			
-74	C, B, B	C, C, C	C, C, C	C, C, C			
-75	C, C, B	C, C, C	C, C, C	C, C, C			
-76	C, C, C	C, C, C	C, C, C	C, C, C			
-77	B, B, B	C, C, B	C, C, C	C, C, C			
-79	B, B, B	C, C, B	C, C, C	C, C, C			
REF1	B, B, B	C, C, B	C, C, C	D, D, D			

### Ejemplo 7 - Masas fundidas a gran escala

Se produjeron tres diferentes hornadas de prueba de la aleación según la invención mediante fusión en horno de alta frecuencia con la subsiguiente colada en lingotes de 10 toneladas. Para impedir el agrietamiento, se dejó que el material enfriara lentamente a 950°C, antes de volver a calentar hasta aproximadamente 1100°C. Después de eso, el material se laminó en caliente para dar palanquillas cuadradas de 105 x 105 mm. Las palanquillas se pulieron por todas las caras antes de que se realizara el laminado para dar alambre y alambrón. A continuación se realizó un estirado del alambre con recocido suave hasta dar un tamaño final de 3 mm Ø, seguido de un enderezado y rectificado hasta 3,0 mm Ø. El recocido suave se realizó a aproximadamente 750°C durante aproximadamente 5 horas, seguido de un enfriamiento controlado, a una velocidad de aproximadamente 10°C/h, hasta 650°C.

En la Tabla 5 se dan las composiciones químicas para las hornadas de prueba y para un material de referencia (REF2) que contiene plomo, en la que todas las cifras están dadas en tanto por ciento en peso. El material de referencia se produjo mediante una fusión a gran escala, seguida de un refino secundario y colada continua.

Tabla 5

20

25

30

Hornada	С	Si	Mn	S	Cr	Ni	Cu	Otros
-307	0,86	0,38	0,58	0,081	1,53	0,05	0,37	
-309	1,07	0,21	0,49	0,10	0,45	0,06	0,41	
-311	1,06	0,25	0,81	0,098	0,14	0,04	0,08	
REF2	0,96	0,16	0,47	0,050	0,12	0,02	0,01	Pb 0,17%

Todas las composiciones de las hornadas de prueba contenían 0,03% de P como máximo, 0,02% de N como máximo, 0,05% de Mo como máximo, 0,05% de Al como máximo, y 0,03% de V como máximo, que se consideran que van a ser impurezas en las hornadas de prueba.

Se comprobó la capacidad de maquinización de todas las composiciones dadas en la Tabla 5. Para todos los ensayos de maquinización, la operación fue una operación de corte de penetración en el que la profundidad del corte cambiaba entre 0,15 mm, 0,80 mm, y 1,0 mm. La velocidad de corte fue de 20 m/minuto o 30 m/minuto. El avance del corte para todos los ensayos fue de 0,015 mm/revolución. Los ensayos de maquinización se realizaron con insertos reemplazables de metal duro revestido, del tipo BIMU 065L 3,5, calidad Bi40. La evaluación se hizo midiendo las dimensiones y la rugosidad superficial como una función del tiempo de corte. Los resultados se ilustran en la Figura 6 y en la Figura 7, como cambio dimensional en función del número de partes maquinizadas, y en la Figura 8 y la Figura 9, como rugosidad superficial en función del número de partes maquinizadas. Los resultados muestran que todas las composiciones sometidas a ensayo excepto una (hornada -307), dan un cambio dimensional y una rugosidad superficial del mismo nivel que el material de referencia, REF2. Para la hornada -307, a la velocidad de corte de 20 m/minuto, el cambio dimensional presenta un modelo diferente comparado con otras hornadas, véase la Figura 6. Para la velocidad de corte de 30 m/minuto, la hornada -307 no pudo ser sometida a ensayo debido a la formación de virutas excesivamente largas y a la dificultad de evacuar las virutas.

Cantidades más altas de azufre dan una mejor capacidad de maquinización respecto al cambio dimensional, probablemente debido al contenido más alto de sulfuros de manganeso en el material. Al parecer el cromo tiene un efecto perjudicial sobre la capacidad de maquinización (hornada -307).

Además del ensayo de capacidad de maquinización anteriormente descrito, se usaron las muestras de ensayo con una dimensión de 3mm Ø para investigar la dureza del material después del endurecimiento seguido de revenido. La Tabla 6 muestra la dureza (HV5) de los materiales después de endurecer a aproximadamente 800°C, durante aproximadamente 4 y 10 minutos, respectivamente y, después de eso, hacer un revenido durante 30 minutos a dos temperaturas diferentes, 250°C y 400°C.

Tabla 6

Hornada	Dureza [HV5]									
	Tiempo de hor	nogeneización, 4	minutos	Tiempo de hor	Tiempo de homogeneización, 10 minutos					
	Después de endurecer	Revenido a 250°C	Revenido a 400°C	Después de endurecer	Revenido a 250°C	Revenido a 400°C				
-307	715	626	501	746	647	507				
-309	852	708	515	857	705	511				
-311	847	699	513	864	694	518				
REF2	844	693	503	852	692	496				

Los resultados muestran que las diferencias en la dureza después del endurecimiento y revenido son pequeñas, excepto para la hornada -307. La diferencia más grande de la dureza entre las diferentes hornadas se puede ver antes del revenido, es decir, después del endurecimiento, o después del revenido a temperaturas de 250°C. La diferencia en la dureza para la hornada -307, comparada con las otras hornadas es, probablemente, un efecto de menos carburos disueltos, y una disminución siguiente del contenido de carbono en la fase austenítica durante el calentamiento, debido a un contenido más alto de cromo para la hornada -307.

5

### **REIVINDICACIONES**

1. Un acero exento de plomo que tiene la siguiente composición, en tanto por ciento en peso (% en peso):

С 0.85 - 1.2Si 0.1 - 0.65 Mn 0,4 - 1,2Ρ 0,05, como máximo S 0.04 - 0.3Cr 2, como máximo Ni 1, como máximo 10 Мо 0,5, como máximo Cu 0.3 - 1.7ΑI 0,1, como máximo В 0,008, como máximo Bi + Se+ Te 0,005, como máximo 15 Ti + Nb + Zr + V0,2, como máximo

El resto Fe y las impurezas que se dan normalmente.

- 2. El acero según la reivindicación 1, que comprende 0,9 1,1% en peso de C.
- 3. El acero según las reivindicaciones 1 ó 2, que comprende 0,15 0,3% en peso de Si.
- 4. El acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 3, que comprende 0,5 1,1% en peso de Mn.
- 20 5. El acero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 0,05 0,25% en peso de S.
  - 6. El acero según la reivindicación 5, que comprende 0,08 0,15% en peso de S.
  - 7. El acero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 0,1 0,8% en peso de Cr.
  - 8. El acero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 0,5% en peso de Ni, como máximo.
- 25 9. El acero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 0,3 1,0% en peso de Cu.
  - 10. El acero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 0,005% en peso de B, como máximo.
  - 11. El acero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que está exento de adiciones de B.
  - 12. El acero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que está exento de adiciones de Bi, Se y Te.
- 30 13. El acero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que está exento de adiciones de Ti. Zr, Nb y V.
  - 14. El acero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en forma de un alambre.

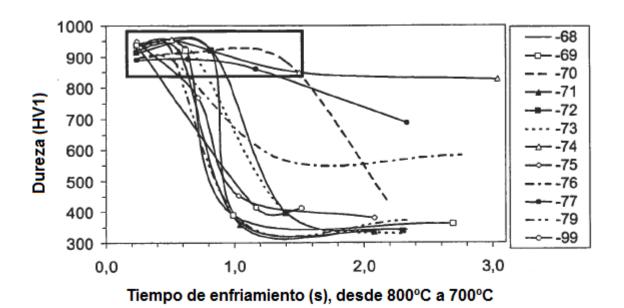


Fig. 1a

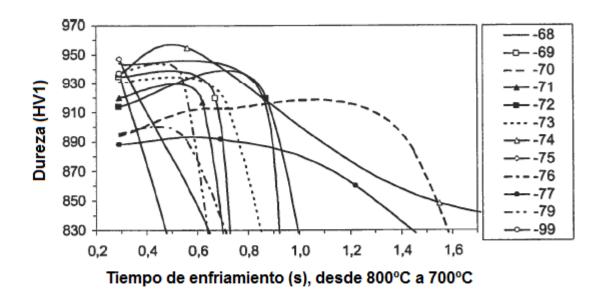


Fig. 1b

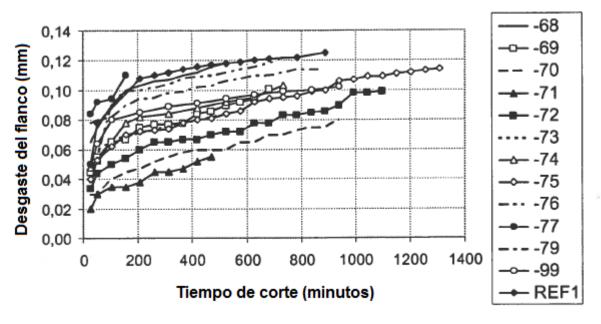


Fig. 2

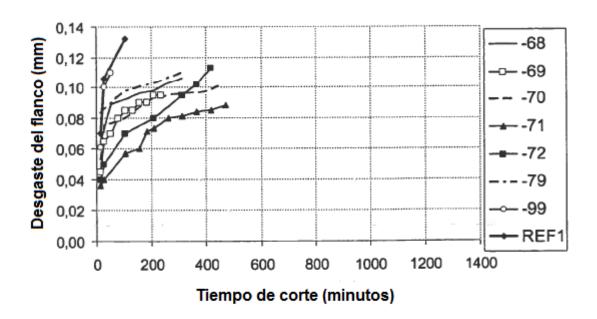
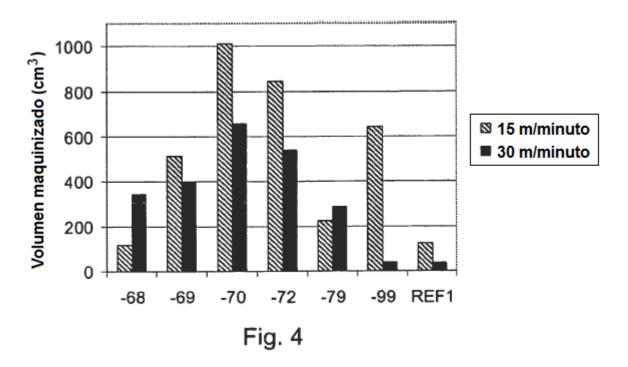


Fig. 3



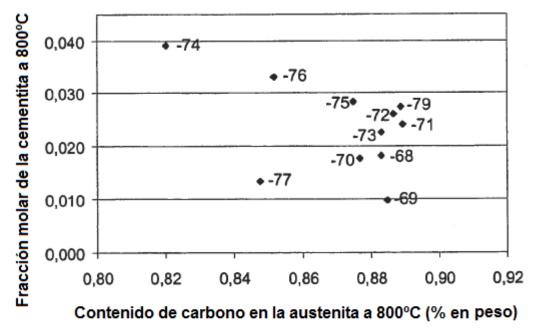


Fig. 5

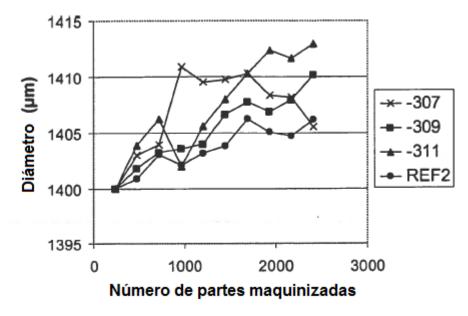


Fig. 6

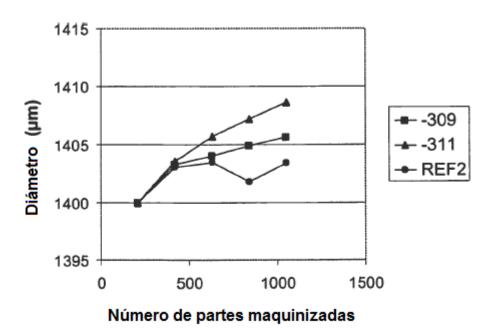


Fig. 7

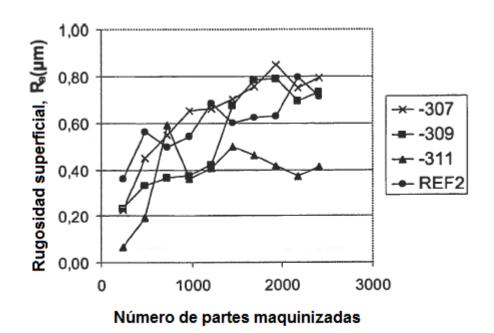


Fig. 8

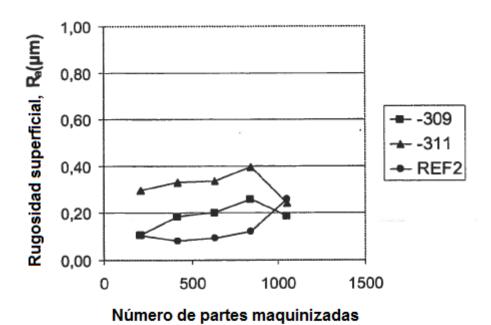


Fig. 9