

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 503 566**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 38/40 (2006.01)

C22C 38/42 (2006.01)

C22C 38/44 (2006.01)

C22C 38/58 (2006.01)

C21D 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2011 E 11183207 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 2574684**

54 Título: **Acero inoxidable austenítico TWIP y nano-duplicado y método para producirlo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHAI, GUOCAI y
MAGNUSSON, ULRIKA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 503 566 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 TWIP y nano-duplicado y método para producirlo

Campo técnico

5 La invención se refiere a un material de acero inoxidable austenítico con plasticidad inducida duplicada (TWIP) y a un método para producir un material de acero inoxidable austenítico que contiene nano-duplicaciones.

Antecedentes

10 Los aceros inoxidables austeníticos forman un grupo importante de aleaciones. Los aceros inoxidables austeníticos se usan ampliamente en muchas aplicaciones diferentes porque tienen una excelente resistencia a la corrosión, ductilidad y buena resistencia. Los aceros inoxidables austeníticos recocidos son relativamente blandos. Aunque hay varias formas de reforzar los aceros inoxidables austeníticos, estas operaciones de reforzamiento conducen a menudo a una reducción no deseada de la ductilidad.

15 Últimamente, la introducción de nano-duplicaciones en materiales metálicos ha demostrado ser una forma efectiva de obtener materiales con una resistencia elevada y ductilidad elevada. Sin embargo, no todos los materiales son susceptibles de someterse a este tratamiento. Además, no hay un funcionamiento general mediante el cual se pueda inducir que las nano-duplicaciones puedan ser introducidas en un material. Diferentes métodos han mostrado tener efectos sobre la inducción de nano-duplicaciones en diferentes materiales. Una duplicación puede ser definida como dos cristales separados que comparten algo del mismo retículo cristalino. Para una nano-duplicación, la distancia entre dos cristales separados es de menos de 1.000 nm.

20 En el documento US 2006/0014039 describe un método para inducir nano-duplicaciones en una hoja metálica de acero inoxidable. El acero inoxidable es depositado mediante depósito catódico sobre un sustrato. La nano-duplicación se consigue aplicando una desviación negativa al sustrato, que da lugar a un bombardeo de iones de argón desde la atmósfera protectora circundante. Este bombardeo altera la tensión residual intrínseca de crecimiento del revestimiento, de manera que se forman capas controladas de duplicaciones. Por tanto, el método descrito sólo es aplicable a la producción de revestimientos u hojas y no sobre piezas integrales de metal.

25 El documento EP 1.567.691 describe un método para inducir nano-duplicaciones en un material de cobre a través de un método de electro-depósito. Sin embargo, el método está restringido a funcionar con materiales de cobre.

30 Otra forma posible de introducir nano-duplicaciones en materiales metálicos es deformar plásticamente el material. Se proporciona un ejemplo en el artículo científico "316L austenite stainless steels strengthened by means of nano-scale twins" (Journal of Materials Science and Technology, 26, 4, 289-292, por Liu, G. Z., Tao N. R. & Lu, K). En este artículo se describe un método para inducir duplicaciones a escala nanométrica mediante deformación plástica a elevadas tasas de esfuerzo. Se aumenta así la resistencia del material. Por otra parte, la plasticidad (ductilidad) del material nano-duplicado es muy limitada, con un fallo por alargamiento de aproximadamente 6%. Para mejorar la plasticidad, la deformación plástica debe ir seguida de un recocido térmico con el fin de recrystalizar parcialmente la estructura deformada.

35 Incluso aunque hay ejemplos satisfactorios de aumentar la resistencia de aceros inoxidables austeníticos, no hay ningún método general para inducir nano-duplicaciones que funciones sobre la disparidad completa de composiciones de los aceros inoxidables austeníticos. Además, no se ha informado de ninguna plasticidad inducida pro duplicaciones (TWIP) en aceros austeníticos. La TWIP significa que la formación de duplicaciones se ha producido durante la deformación plástica y que como consecuencia de la misma se ha conseguido un aumento tanto de la resistencia como de la ductilidad o alargamiento.

Sumario

45 Un objeto de la invención es proporcionar un material de acero inoxidable austenítico con resistencia mejorada y un método para producirlo. Un objeto adicional es proporcionar un material de acero inoxidable austenítico con ductilidad o alargamiento mejorado y todavía otro objeto adicional es proporcionar un material de acero inoxidable austenítico con resistencia mejorada y ductilidad o alargamiento mejorado, por ejemplo, un acero inoxidable austenítico con plasticidad inducida por duplicaciones. Estos objetos se consiguen mediante la invención según las reivindicaciones independientes.

50 Según un primer aspecto, la invención se refiere a un método para producir un acero inoxidable austenítico nano-duplicado, caracterizado por las etapas de: proporcionar un acero inoxidable austenítico que contenga no más de 0,018% p de C, 0,25-0,75% p de Si, 1,5-2% p de Mn, 17,80-19,60% p de Cr, 24,00-25,25% de Ni, 3,75-4,85% p de Mo, 1,26-2,78% p de Cu, 0,04-0,15% p de N y el resto de Fe e impurezas inevitables; llevar el acero inoxidable austenítico a una temperatura por debajo de 0°C y conferir una deformación plástica al acero austenítico a esa temperatura hasta un alcance que corresponda a una deformación plástica de al menos 30%, de forma que se formen nano-duplicaciones en el material.

Según un segundo aspecto, la invención se refiere a un material de acero inoxidable austenítico que contiene no más de 0,018% p de C, 0,25-0,75% p de Si, 1,5-2% p de Mn, 17,80-19,60% p de Cr, 24,00-25,25% p de Ni, 3,7-4,85% de Mo, 1,26-2,78% p de Cu, 0,04-0,15% de N y el resto Fe e impurezas inevitables; en que la separación media a escala nanométrica en el material es por debajo de 1000 nm y la densidad de nano-duplicaciones es por encima de 35%.

Este material de acero inoxidable austenítico se forma mediante el método de la invención, y este material de acero tiene propiedades de tracción y ductilidad muy buenas, que son mucho mejores que las de un material de acero inoxidable austenítico de la misma composición sin nano-duplicaciones inducidas. Esto es cierto también para un material de acero inoxidable austenítico de la misma composición que no haya sido recocido o tratado en frío.

10 Breve descripción de los dibujos

Se describirá seguidamente la invención en detalle haciendo referencia a las figuras que se acompañan, en las cuales:

la Fig. 1 muestra un diagrama de flujo lógico que ilustra el método según la invención;

la Fig. 2a muestra una de las curvas de la esfuerzo frente a deformación para el acero inoxidable austenítico con TWIP según la invención y un acero inoxidable austenítico convencional;

la Fig. 2b-c muestra comparaciones de las curvas de esfuerzo frente a deformación a 4 temperaturas diferentes;

la Fig. 2d muestra una interpolación de la influencia de la temperatura a la que se realiza el estiramiento al que comienza la nano-duplicación en porcentaje de deformación;

la Fig. 3 muestra las propiedades del acero austenítico de duplicaciones inducidas en comparación con las propiedades de aceros disponibles en el comercio;

la Fig. 4 muestra la microestructura del acero inoxidable austenítico nano-duplicado según la invención en un aumento bajo;

la Fig. 5 muestra el modelo de difracción TEM del acero inoxidable austenítico nano-duplicado según la invención;

las Figs. 6a-c muestran las nano-duplicaciones del acero inoxidable austenítico según la invención en las investigaciones de TEM;

la Fig. 7 muestra los fallos de orientación del acero inoxidable austenítico nano-duplicado según la invención en un mapeo EBSD;

la Fig. 8 muestra una comparación de curvas de esfuerzo frente a deformación del acero inoxidable austenítico nano-duplicado según esta invención y un acero inoxidable austenítico de resistencia elevada convencional tratado con frío;

la Fig. 9 muestra la contracción de algunas muestras de la invención en correlación con el límite elástico.

Descripción detallada

Los aceros inoxidables austeníticos son ampliamente usados en diversas aplicaciones debido a su excelente resistencia a la corrosión en combinación con una tenacidad y ductilidad relativamente elevadas.

La invención se basa en la apreciación de que es posible aumentar adicionalmente tanto la tenacidad como la ductilidad de aceros inoxidables austeníticos mediante la inducción de nano-duplicaciones mediante deformación plástica a bajas temperaturas.

En los aceros inoxidables austeníticos, se debe tener cuidado de conservar la estructura austenítica del material. La estructura depende tanto de la composición del acero como del modo en que es tratado. El acero austenítico es un material ferroso. Por otra parte, se discute la dependencia general de los diferentes componentes del acero inoxidable austenítico. Además, se especifican los intervalos de composición que delimitan el acero austenítico según la invención.

El carbono es un elemento estabilizante austenítico, pero la mayoría de los aceros inoxidables austeníticos tienen bajos contenidos de carbono, un máximo de 0,020-0,08%. El acero según la invención tiene un nivel de contenido de carbono incluso inferior, es decir, inferior a 0,018% p. Este bajo contenido de carbono inhibe adicionalmente la formación de carburos de cromo que de lo contrario darían lugar a un riesgo aumentado de ataques de corrosión intergranular. El bajo contenido de carbono puede mejorar también la soldabilidad.

El silicio se usa como un elemento desoxidante en la fusión del acero, pero los contenidos extras de silicio son perjudiciales para la soldabilidad. El acero según la invención tiene un contenido de Si de 0,25-0,75% p.

ES 2 503 566 T3

El manganeso, como el Si, es un elemento desoxidante. Además, es eficaz para mejorar la soldabilidad en caliente. El Mn es limitado con el fin de controlar la ductilidad y dureza de las aleaciones a temperatura ambiente. El acero según la invención tiene un contenido de Mn de 1,5-2% p.

5 El cromo es un agente estabilizante de ferrita. También, al aumentar el contenido de Cr, aumenta la resistencia a la corrosión. Sin embargo, un contenido superior de Cr puede aumentar el riesgo de formación de la fase intermetálica como la fase sigma. El acero según la invención tiene un contenido de Cr de 17,80-19,60% p.

10 El níquel es un elemento estabilizante de austenita. Un contenido elevado de níquel puede proporcionar una microestructura austenítica estable, y puede favorecer también la formación de la película de óxido de Cr pasivo y suprimir la formación de fases intermetálicas como la fase sigma. El acero según la invención tiene un contenido de Ni de 24,00-25,25% p.

El molibdeno es un elemento estabilizante de ferrita. La adición de Mo mejora grandemente la resistencia general a la corrosión del acero inoxidable. Sin embargo, una cantidad elevada de Mo favorece la formación de fase sigma. El acero según la invención tiene un contenido de Mo de 3,75-4,85% p.

15 La adición de cobre puede mejorar tanto la tenacidad como la resistencia a la corrosión en algunos entornos, como en ácido sulfúrico. Una cantidad elevada de Cu puede conducir a una disminución de la ductilidad y la dureza. El acero según la invención tiene un contenido de Cu de 1,26-2,78% p.

El nitrógeno es un agente estabilizante de austenita fuerte. La adición de nitrógeno puede mejorar la tenacidad y la resistencia a la corrosión de aceros austeníticos así como la soldabilidad. El N reduce la tendencia a la formación de fase sigma. El acero según la invención tiene un contenido de N de 0,04-0,15% p.

20 Un reto en la elaboración de una composición austenítica es elaborar una composición que por una parte no forme martensita durante la deformación plástica y, por otra parte, no sea propensa a la formación de martensita. Por otra parte, un contenido elevado de níquel aumentará el riesgo de la formación de defectos de fallas durante la deformación plástica y suprimir así la formación de nano-duplicaciones.

25 Los intervalos anteriormente proporcionados han demostrado que representan un buen compromiso dentro de los cuales se pueden proporcionar intervalos para acero inoxidable austenítico TWIP por medio del método descrito a continuación.

Muestras de ejemplo

30 Se describirá seguidamente la invención basada en las observaciones de cuatro muestras que tienen la composición dentro de los intervalos anteriormente especificados y que han sido tratadas de acuerdo con el método inventivo como se describe a continuación.

La idea de la invención es que pueden ser inducidas nano-duplicaciones en muestras de acero austenítico deformando plásticamente las muestras a temperatura reducida. Esto conduce a una plasticidad inducida por duplicaciones, TWIP.

35 A continuación se presentan las características de cuatro muestras específicas del material según la invención. La composición específica para cada muestra se presenta en la tabla 1 siguiente.

Materiales	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	N	B
Muestra 1	0,012	0,49	1,81	0,005	0,012	19,09	24,25	4,18	<0,010	1,5	0,082	4 ppm
Muestra 2	0,011	0,51	1,85	0,005	0,013	19,17	24,34	4,18	<0,010	1,5	0,085	4 ppm
Muestra 3	0,010	0,50	1,84	0,005	0,013	18,12	24,30	4,17	<0,010	1,5	0,085	4 ppm
Muestra 4	0,009	0,52	1,84	0,005	0,014	19,25	24,37	4,19	<0,010	1,5	0,077	4 ppm

Tabla 1. Composición específica de las muestras.

40 Como es obvio a partir de la tabla 1, todas las muestras comprenden pequeñas cantidades de fósforo (P), azufre (S), cobalto (Co) y boro (B). Sin embargo, estos elementos forman parte de las impurezas inevitables y deben ser mantenidas tan bajas como sea posible. Por lo tanto, no están explícitamente incluidas en la composición inventiva.

Las 4 muestras fueron sometidas a un ensayo de estiramiento a una temperatura reducida con el fin de aumentar la resistencia induciendo nano-duplicaciones en el material. Todas las muestras del ensayo tenían una longitud inicial de 50 mm.

45 En los ejemplos siguientes, las muestras 1-4 fueron expuestas a un estiramiento por etapas. El estiramiento por etapas o intermitente implica que el esfuerzo es momentáneamente rebajado a por debajo de 90%, o

ES 2 503 566 T3

preferentemente hasta por debajo de 80% o 70% del esfuerzo momentáneo durante un período de tiempo corto, por ejemplo, 5 a 10 segundos, antes de que se reanude el estiramiento. Además, con el fin de evitar un aumento de la temperatura durante el estiramiento, el material fue continuamente enfriado mediante nitrógeno líquido durante la totalidad del procedimiento de estiramiento.

- 5 La deformación plástica intermitente ha demostrado ser una forma eficaz de aumentar la tolerancia total a la deformación, de forma que se puede conseguir una deformación total superior que para una deformación continua.

Muestra 1

10 En el ensayo de estiramiento realizado sobre la muestra 1, la muestra fue plásticamente deformada por tensión a una velocidad de 30 mm/minuto, que corresponde a 1% por segundo. La muestra fue deformada hasta un alcance de 3% por etapa hasta una deformación total de 50%. El estiramiento se realizó a -196°C.

Muestra 2

La muestra 2 fue plásticamente deformada por medio de tensión a una velocidad de 20 mm/minuto, que corresponde a 0,67% por segundo. La muestra fue deformada hasta un alcance de 3% por etapa hasta una deformación total de 50%. El estiramiento se realizó a -196°C.

- 15 Muestra 3

La muestra 3 fue plásticamente deformada por medio de tensión a una velocidad de 30 mm/minuto, que corresponde a 1% por segundo. La muestra fue deformada hasta un alcance de 3% por etapa hasta una deformación total de 65%. El estiramiento se realizó a -196°C.

Muestra 4

- 20 La muestra 4 fue plásticamente deformada por medio de tensión a una velocidad de 20 mm/minuto, que corresponde a 0,67% por segundo. La muestra fue deformada hasta un alcance de 3% por etapa hasta una deformación total de 65%. El estiramiento se realizó a -196°C.

Propiedades mecánicas de las muestras de acero austenítico inventivas

- 25 La Tabla 2 muestra las propiedades de tracción típicas de las muestras de acero inoxidable austenítico nano-duplicado según la invención en una comparación con la de dos aceros austeníticos de referencia. En la tabla Rp0.2 corresponde a la resistencia a la deformación de 0,2% o límite elástico, Rm corresponde a la resistencia a la tracción, A corresponde al alargamiento (deformación final), Z corresponde a la contracción y E corresponde al módulo de Young. El primer acero de referencia, SS1, es un acero inoxidable austenítico recocido, y el segundo acero de referencia, SS2, es un acero inoxidable austenítico tratado.

	Rp0.2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Z (%)	E (GPa)
Muestra 1	930	1051	19,3	65	148
Muestra 2	1086	1097	13,6	55	148
Muestra 3	1091	1224	14,1	60	138
Muestra 4	1111	1211	12,6	53	153
SS 1	267	595	55		195
SS 2	1122	1351	4,9		151

- 30 Tabla 2. Comparación de propiedades mecánicas de cuatro aceros inventivos y dos aceros inoxidables austeníticos de referencia.

- 35 Las muestras 1-4 de acero inoxidable austenítico nano-duplicado según la invención muestran una tenacidad extremadamente elevada, contracción elevada y una ductilidad razonablemente buena. El límite elástico más elevado obtenido es de 1111 MPa, que es aproximadamente un 300% superior al del acero inoxidable austenítico recocido. El módulo de elasticidad del acero inoxidable austenítico nano-duplicado (138-153 GPa) es muy inferior al del acero inoxidable austenítico recocido (195 GPa). Es solamente aproximadamente un 75% del valor del material recocido. Esto presenta una ventaja en algunas aplicaciones como, por ejemplo, en el campo de los implantes, en que no se desea un módulo de elasticidad demasiado elevado, y en el que la deformación que controla el desgaste es importante, como una línea de alambre.

- 40 Las muestras 1-4 han sido tratadas bajo condiciones más o menos óptimas. Dicho de otro modo, la temperatura para las muestras de ensayo 1-4 estaba bastante por debajo de 0°C, es decir, -196°C. Además, se confirió una

deformación plástica de al menos 50% a las muestras.

Grado de deformación	Etapas de deformación	Deformación total	Rp0.2	Rm	A	E
mm/min	%	%	(MPa)	(MPa)	%	(MPa)
5	3	55	902	1095	14,6	167
5	3	55	914	1066	14,6	147
5	3	65	1057	1228	10,8	150
5	3	65	989	1237	9,94	165
10	3	33	804	916	24,9	148
10	3	30	863	985	21,1	157
20	3	17	771	876	27,2	145
20	3	50	921	1047	18,1	148
20	6	50	909	1036	14,2	148
20	3	65	1091	1091	14,1	138
20	3	65	1111	1111	12,6	153
30	3	50	930	930	19,3	148
30	3	55	1086	1086	13,6	148
30	3	55	917	917	18,2	161
40	3	55	919	919	18,1	164
60	3	55	985	985	16,3	149
60	3	55	928	928	17,6	160

Tabla 3. Comparación de la influencia del grado de deformación a -196°C, intervalo de etapas y deformación total sobre las propiedades de tracción.

5 En la tabla 3 se muestran la influencia del grado de deformación, intervalo de etapas y deformación total sobre las propiedades de tracción. Todos los ensayos de deformación en la tabla 3 se realizaron a -196°C.

10 Como es evidente a partir de las tablas 2 y 3, la deformación total es el parámetro más importante para la consecución del acero nano-duplicado con una elevada resistencia a la tensión de 0,2% o límite elástico (Rp0.2) y la resistencia a la tracción (Rm). Para todas las muestras con una deformación total de al menos un 50%, el límite elástico a una deformación plástica de 0,2% está por encima de 900 MPa y la resistencia a la tracción está por encima de 1000 MPa. Además, para las cuatro muestras con una deformación total de 65%, el límite elástico a una deformación plástica de 0,2% está por encima de 1000 MPa para tres de cada cuatro muestras y la resistencia a la tracción está por encima de 1200 MPa para la totalidad de las cuatro muestras.

15 Se debe apreciar también que aparece un efecto inferior a una deformación total de 30% y que aparece un efecto inferior adicional a una deformación total de 17%. El efecto conseguido a una deformación total de 30% e sin embargo bueno en cuanto el límite elástico a una deformación plástica de 0,2% está por encima de 800 MPa y la resistencia a la tracción está por encima de 900 MPa para estas dos muestras de ensayo. Por tanto, una deformación total de 30% parece ser suficiente con el fin de conseguir una mejora relevante de las propiedades de tracción en un acero inoxidable austenítico de la composición inventiva.

20 Con respecto a los otros parámetros, como el límite elástico y la etapa de deformación, no se aprecian diferencias marcadas.

25 Como se ilustra en la figura 1, el método inventivo implica un par de parámetros decisivos, por ejemplo, la temperatura y el grado de deformación a esa temperatura. En primer lugar, el acero inoxidable austenítico de la composición inventiva se debe llevar a una baja temperatura, por ejemplo, por debajo de 0°C, y posteriormente debe ser conferida una deformación plástica al acero a esa temperatura. La deformación plástica es conferida hasta un grado tal que se formen nano-duplicaciones en el material.

30 En la fig. 2a, se muestra una comparación de las curvas de esfuerzo frente a deformación a -196°C entre el acero inoxidable austenítico que tiene una composición como se define mediante la invención y un acero inoxidable austenítico convencional. Como se puede observar, las nano-duplicaciones inducidas cambian el comportamiento de deformación y las propiedades del material hasta un gran alcance. El acero inoxidable austenítico según la invención

muestra una resistencia superior y una ductilidad superior debido a la formación continua de nano-duplicaciones. Para el ejemplo mostrado, la ductilidad o alargamiento fue de aproximadamente 65% en comparación con aproximadamente 40% para el acero austenítico convencional. Esto se denomina plasticidad inducida por nano-duplicaciones, TWIP.

5 Para materiales de construcción se desea un producto elevado de resistencia a la tracción final y alargamiento total. A partir de la figura 2ª es evidente que el acero austenítico según la invención tiene una resistencia a la tracción final de 1065 MPa y un alargamiento total de aproximadamente 65% a -196°C, que proporcionan un producto de aproximadamente 69.000. Para otras muestras del ensayo dentro del intervalo de la composición inventiva 1075 x 75,5 = 81162, que es más elevado que cualquier otro acero disponible.

10 En las figuras 2b y c, se muestra el esfuerzo frente a la deformación para 4 muestras a cuatro temperaturas diferentes, e que la figura 2c es una aproximación de bajo grado de deformación de la figura b. A partir de estas curvas es evidente en primer lugar que las nano-duplicaciones son inducidas en la totalidad de las 4 temperaturas ensayadas. Esto está indicado por la dispersión de las curvas. La dispersión indica que se forman nano-duplicaciones en el material. Por tanto, a partir de las figuras 2b y 2c se puede determinar a qué deformación se inducen en primer lugar nano-duplicaciones a una temperatura específica.

Las líneas verticales en las figuras 2b y 2c indican la primera aparición de las nano-duplicaciones para la respectiva curva de temperatura. La dispersión de la curva no es claramente evidente en las figuras 2b y 2c debido a la baja precisión en la reproducción de estas curvas. Las figuras 2b y 2c, sin embargo, están basadas en los resultados a partir de los cuales es evidente las nano-duplicaciones que indican una no linealidad.

20 La relación entre a qué nano-duplicaciones de deformación se inducen primero a una temperatura específica se muestra en la figura 2d. Así, es evidente que pueden ser inducidas nano-duplicaciones a temperatura ambiente (19°C), pero que cuanto más baja es la temperatura durante la aplicación de la deformación, más baja es la deformación cuando son inducidas por primera vez.

25 Teniendo en cuenta la invención, no solo es importante inducir nano-duplicaciones en el material. Se desea inducir nano-duplicaciones en un grado tal que se consiga una resistencia aumentada y un alargamiento aumentado. Debe apreciarse que, dependiendo de la temperatura, no es posible deformar plásticamente el material hasta cualquier grado. A -196°C es posible deformar plásticamente el acero inoxidable inventivo hasta una deformación total por encima de 60%. Las temperaturas más bajas solo es posible deformar plásticamente el acero inoxidable inventivo hasta una deformación total entre aproximadamente 35% a 19°C y aproximadamente 45°C a -129°C.

30 Naturalmente, es también interesante el efecto que se puede conseguir mediante la nano-duplicación menos pronunciada conseguida a temperaturas inferiores. En la tabla 4 y 5 siguientes, se muestran las propiedades de tracción de algunas muestras típicas de la composición inventiva dependiendo de la deformación previa a -196°C y -75°C, respectivamente.

35 A partir de las tablas 4 y 5 se puede apreciar específicamente que se consigue un efecto relativamente bueno sobre el límite elástico a una deformación plástica de 0,2% y la resistencia a la tracción a una deformación total de aproximadamente 35%.

pre-deformación	RP0.2	Rm	A
%	Mpa	Mpa	%
17	771	876	27,2
50	921	1047	18,1
65	1091	1224	14,1

Tabla 4. Propiedades de tracción conseguidas después de una deformación previa a -196°C.

pre-deformación	RP0.2	Rm	A
%	Mpa	Mpa	%
15	565	687	32,5
35	834	860	19,2

40 Tabla 5. Propiedades de tracción conseguidas después de una deformación previa a -75°C.

Como es de esperar, se podría observar un aumento de la formación de nano-duplicaciones si el material se lleva a una temperatura inferior antes de que se confiera la deformación plástica al material. El efecto aumentó con una disminución adicional de la temperatura hasta -50°C, -100°C e incluso hasta -196°C, antes de conferir la deformación

plástica al material.

5 Sin embargo, merece la pena apreciar en la tabla 5 que se consigue un aumento relevante del límite elástico a una deformación plástica de 0,2% (834 MPa) así como de la resistencia a la tracción (860 MPa) a una deformación por esfuerzo total de 35% a -75°C. A partir de los diagramas mostrados en las figuras 2b y 2c, se ha mostrado que se forman nano-duplicaciones en el acero austenítico según la composición inventiva a una temperatura elevada de 19°C. Esto indica que es posible inducir nano-duplicaciones que aumenten las propiedades mecánicas del acero a esa temperatura.

10 A partir de los resultados anteriormente presentados, se puede interpolar que se pueden inducir nano-duplicaciones en el acero hasta un grado que aumente el límite elástico a una deformación plástica de 0,2% así como la resistencia a la tracción mediante una deformación por esfuerzo total de al menos 35% a una temperatura de -75°C o inferior. Además, se puede extrapolar que se puede conseguir un aumento razonable de dichas propiedades de tracción a una temperatura de aproximadamente 0°C mediante una deformación por esfuerzo total de al menos 35%.

15 En resumen, se puede concluir que, con el fin de obtener un efecto importante, es necesario que el material sea plásticamente deformado hasta un alcance que corresponda a una deformación plástica de al menos 30%. Puede ser observado un efecto ya a 10%, pero es más importante y está mejor distribuido por todo el material a un grado superior de deformación plástica. Además, la temperatura y el grado de deformación plástica cooperan de forma que una temperatura de deformación inferior proporciona un efecto mayor de nano-duplicaciones inducidas a un nivel de deformación inferior. Por tanto, el nivel de deformación necesario depende de la temperatura a la que se realiza la deformación.

20 En los ejemplos se ha demostrado que es posible inducir nano-duplicaciones mediante diversos tipos de deformación plástica, por ejemplo, mediante tensión y compresión. Un tipo preferido y controlable de aplicación de deformación es el estiramiento. Cuando un material es tratado mediante estiramiento, es muy fácil controlar la magnitud de la deformación plástica.

25 Sin embargo, es posible también producir nano-duplicaciones por medio de la deformación plástica conferida al material por compresión, por ejemplo, mediante estratificación.

Por otra parte, generalmente, el efecto de la formación de nano-duplicaciones aumenta con un aumento del nivel de la deformación plástica.

30 La formación de nano-duplicaciones es también levemente dependiente de el grado de deformación que se confiere al material. Especialmente, la velocidad no debe ser demasiado elevada con el fin de evitar el rápido aumento de la temperatura en el material. Si la velocidad es demasiado bajo, por otra parte, el problema es entonces que el procedimiento es innecesariamente improductivo.

35 Por lo tanto, el grado de deformación debe ser preferentemente de más de 0,15% por segundo (4,5 mm/minuto), preferentemente más de 0,35% por segundo (10,5 mm/minuto). Además, la deformación debe ser conferida al material a una velocidad de menos de 3,5% por segundo, preferentemente menos de 1,5% por segundo. También, la deformación no debe ser conferida al material en una deformación solamente. En lugar de ello, la deformación plástica puede ser conferida ventajosamente al material de forma intermitente con menos de 10% por deformación, preferentemente menos de 6% por deformación y, más preferentemente, menos de 4% por deformación. Como se indicó anteriormente, la deformación intermitente implica que la deformación es momentáneamente disminuida, por ejemplo, hasta aproximadamente 80%, durante un período de tiempo corto, por ejemplo, unos pocos segundos, antes de que se reanude el estiramiento para la siguiente etapa.

40 Por lo tanto, como se indicó anteriormente bajo el epígrafe "Ejemplos", puede ser conferida una deformación plástica de al menos 40%, o preferentemente al menos 50% a la materia a la temperatura baja. Generalmente, la deformación plástica debe ser mantenida entre 35% y 65% con el fin de conseguir una formación importante de nano-duplicaciones. Por debajo de 35%, el efecto es todavía evidente pero puede no ser tan importante como se desea. Por encima de 75% el material se puede romper.

El límite elástico del acero inoxidable austenítico nano-duplicado es de 1090 MPa, que es casi cuatro veces mayor que el de un acero inoxidable austenítico convencional. La resistencia a la tracción final es de aproximadamente 1224 MPa para el acero austenítico según la invención mostradas en el ejemplo, que es más del doble que para el acero austenítico convencional.

50 Este hecho es evidente a partir de la fig. 3, en la que se muestran las propiedades del acero inoxidable austenítico con inducción de duplicaciones en proporción a las propiedades de aceros disponibles en el comercio. Como es evidente a partir de este diagrama, las propiedades del acero inoxidable austenítico inventivo son superiores a las de cualquier otro acero disponible.

Microestructura de los aceros austeníticos inventivos

55 En la figura 4, se muestra el acero inoxidable austenítico nano-duplicado inventivo con un aumento bajo. Como es

obvio, la microestructura está llena de modelos en forma de agujas o listones. Estas agujas o listones tienen ciertas orientaciones cristalinas, pero cada agrupación tiene una orientación diferente.

La existencia de nano-duplicaciones en los aceros inoxidable austeníticos inventivos ha sido confirmada mediante investigaciones de TEM, por ejemplo, como se muestra en la figura 5. A partir del modelo de difracción mostrado en la figura 5, aparecen pequeños puntos complementarios próximos a la mayoría de los puntos que constituyen la estructura FCC característica del acero inoxidable austenítico. Estos puntos complementarios indican la presencia de duplicaciones.

Las Figuras 6a-6c muestran el material inventivo en una investigación de TEM, en la que la estructura con duplicaciones del material inventivo puede ser observada más claramente. Estas estructuras con duplicaciones están orientadas, en su mayor parte, de forma que son paralelas unas a otras dentro de un dominio. Como se describirá seguidamente, han sido observadas también nano-duplicaciones multi-orientadas. La aparición de duplicaciones multi-orientadas puede conducir a una estructura granular muy fina.

Pueden ser identificados tres tipos de duplicaciones. El primer tipo, que se muestra en la figura 6a, implica duplicaciones paralelas largas con distancias no uniformes. El segundo tipo, que se muestra en la figura 6b, implica duplicaciones paralelas pequeñas con distancias cortas entre dos duplicaciones. El tercer tipo, que se muestra en la figura 6c, implica duplicaciones multi-orientadas. En este tercer tipo de formación de duplicaciones, las duplicaciones son relativamente largas en una dirección paralela. En otras direcciones, y entre las duplicaciones paralelas, las duplicaciones tienen un tamaño pequeño y distancias pequeñas entre las duplicaciones. La totalidad de las nano-duplicaciones tienen una denominada "separación de duplicaciones a escala nanométrica" de hasta 500 nm, que indica que el grosor medio de una duplicación es de menos de 500 m.

Es un hecho que las propiedades de tracción de un material aumentan con una disminución del tamaño granular, o con un aumento de número de duplicaciones y una reducción del espacio de las duplicaciones en el material. Por lo tanto, el material inventivo puede estar caracterizado por la presencia de nano-duplicaciones en el material. Una forma de cuantificar las nano-duplicaciones es presentada por los el mapa de fallos de orientación de una difracción de dispersión negra de electrones (EBSD).

La Figura 7 muestra los resultados de este mapa de fallos de orientación de una EBSD sobre el material inventivo. En la formación del mapa, las barras son presentadas por pares. La barra izquierda de cada par corresponde a los fallos de orientación correlacionados y la barra derecha de cada par corresponde a los fallos de orientación no correlacionados. La curva indica un valor teórico al azar. Por tanto, una barra a mano izquierda que alcance un valor esencialmente superior al de la correspondiente barra a mano derecha indica la presencia de una duplicación a un ángulo específico. A partir de la investigación, se puede observar que hay un pico muy elevado alrededor del fallo de orientación a aproximadamente 9° . Esto indica que el acero austenítico puede tener una gran cantidad de contornos granulares especiales de ángulo bajo, que pueden contribuir a la textura, es decir, granos orientados en una orientación específica. El pico a aproximadamente 60° indica duplicaciones $\Sigma 3$. A partir de las investigaciones de EBSD realizadas sobre los materiales inventivos, se ha calculado que tienen una microestructura con una densidad de nano-duplicaciones que es mayor que 37%.

En la figura 8, se muestra una comparación de las curvas de esfuerzo frente a deformación a temperatura ambiente entre el acero inoxidable austenítico según la invención, es decir, con nano-duplicaciones, y un acero inoxidable austenítico tratado en frío convencional sin nano-duplicaciones. A partir de esta comparación, es claramente evidente el aumento en la ductilidad del acero austenítico según la invención.

Normalmente, la ductilidad de los materiales metálicos disminuye con una resistencia creciente. Para los materiales nano-duplicados según la invención, sin embargo, es evidente que la contracción sufre solo una disminución relativamente moderada a un aumento relativamente importante de la resistencia. Esto se ilustra adicionalmente en la figura 9, en la que se muestra la contracción en correlación con la contracción de algunas muestras inventivas. Por ejemplo, para una muestra específica que tiene un límite elástico de más de 1100 MPa, la contracción es todavía mayor que 50%.

Como se puede concluir a partir de lo que antecede, la invención presenta una gama relativamente amplia de métodos de producción para inducir nano-duplicaciones de refuerzo en un acero inoxidable austenítico. Sin embargo, la composición funcional es relativamente limitada, en comparación con el campo de composiciones globales de aceros inoxidable austeníticos. Dentro de este campo de composiciones inventivas funcionales bien definidas, pueden ser inducidas nano-duplicaciones útiles de forma relativamente fácil por medio del método inventivo como se define en las siguientes reivindicaciones. Por tanto, puede ser observado un efecto positivo a través del alcance inventivo global, aunque es más fuerte en algunos sectores bien definidos de la invención, por ejemplo, como se propone mediante las reivindicaciones dependientes.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un acero inoxidable austenítico TWIP y nano-duplicado, caracterizado por las etapas de:
- proporcionar un acero inoxidable austenítico que contiene no más de 0,018% p de C, 0,25-0,75% p de Si, 1,5-2% p de Mn, 17,80-19,60% p de Cr, 24,00-25,25% de Ni, 3,75-4,85% p de Mo, 1,26-2,78% p de Cu, 0,04-0,15% p de N y el resto de Fe e impurezas inevitables;
 - llevar el acero inoxidable austenítico a una temperatura por debajo de 0°C, y
 - conferir una deformación plástica al acero austenítico a esa temperatura hasta un alcance que corresponde a una deformación plástica de al menos 30%, de manera que se formen nano-duplicaciones en el material.
2. El método según la reivindicación 1, en el que el material se lleva a una temperatura por debajo de -50°C antes de conferir la deformación plástica al material.
3. El método según la reivindicación 1, en el que el material se lleva a una temperatura por debajo de -75°C antes de conferir la deformación plástica al material.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la deformación plástica es conferida al material mediante estiramiento.
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la deformación plástica es conferida al material por compresión, por ejemplo, a partir de estratificación.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material es plásticamente deformado hasta un alcance que corresponde a una deformación plástica de al menos 40%.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material es plásticamente deformado hasta un alcance que corresponde a una deformación plástica de al menos 50%.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la deformación plástica es conferida al material de forma intermitente con menos de 10% por deformación, preferentemente menos de 6% por deformación y, más preferentemente, menos de 4% por deformación.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la deformación es conferida al material a una velocidad de más de 0,15% por segundo, preferentemente más de 0,35% por segundo.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la deformación es conferida al material a una velocidad de menos de 3,5% por segundo, preferentemente menos de 1,5% por segundo.
11. Un material de acero inoxidable austenítico, caracterizado porque es un acero austenítico nano-duplicado que contiene no más de 0,018% p de C, 0,25-0,75% p de Si, 1,5-2% p de Mn, 17,80-19,60% p de Cr, 24,00-25,25% de Ni, 3,75-4,85% p de Mo, 1,26-2,78% p de Cu, 0,04-0,15% p de N y el resto de Fe e impurezas inevitables; y porque la separación media a escala nanométrica en el material es de menos de 1000 nm y porque la densidad de nano-duplicaciones es de más de 35%.
12. El material de acero inoxidable austenítico según la reivindicación 11, en el que la separación media a escala nanométrica en el material es de menos de 500 nm.
13. El material de acero inoxidable austenítico según la reivindicación 11, en el que la separación media a escala nanométrica en el material es de menos de 300 nm.

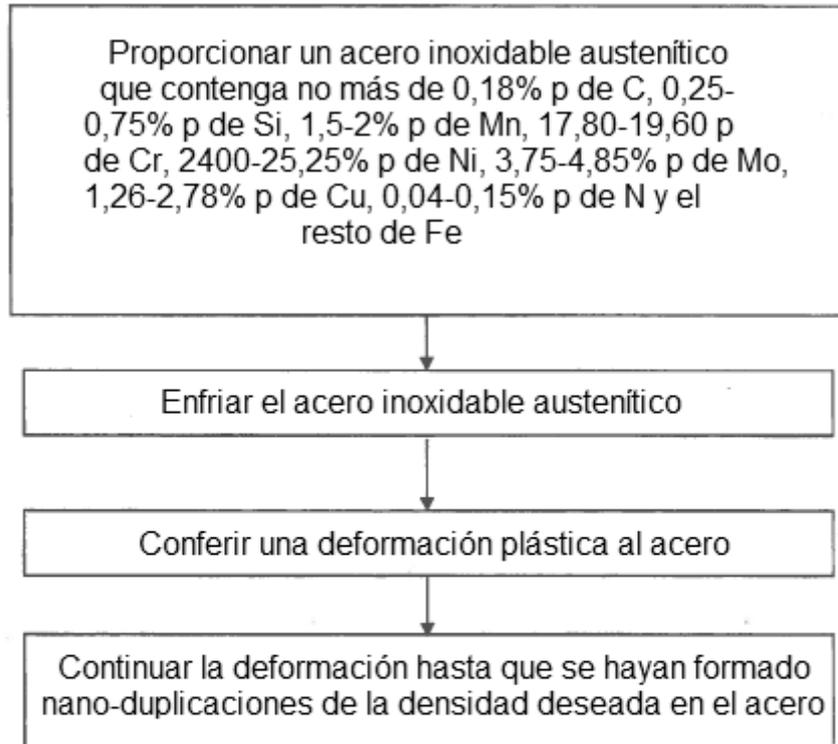


Fig. 1

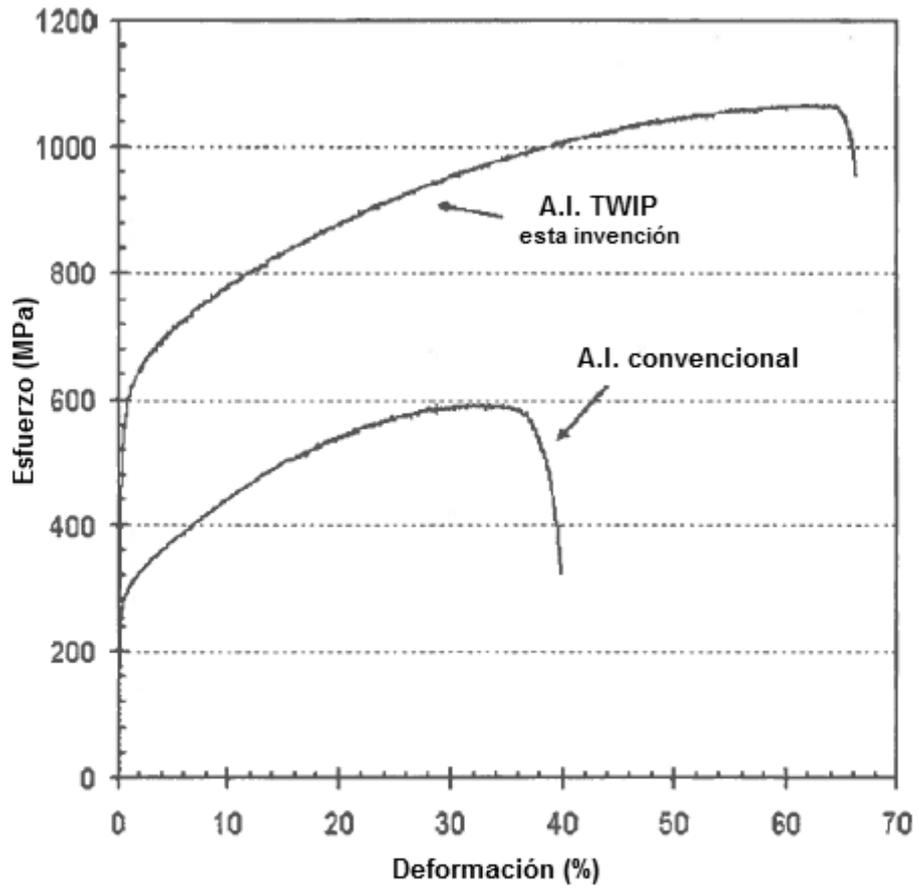
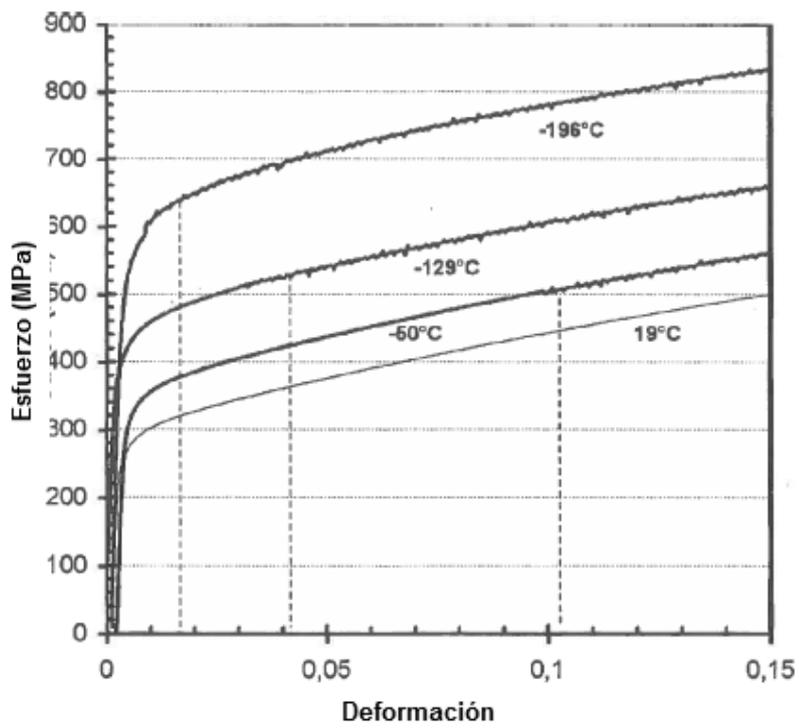
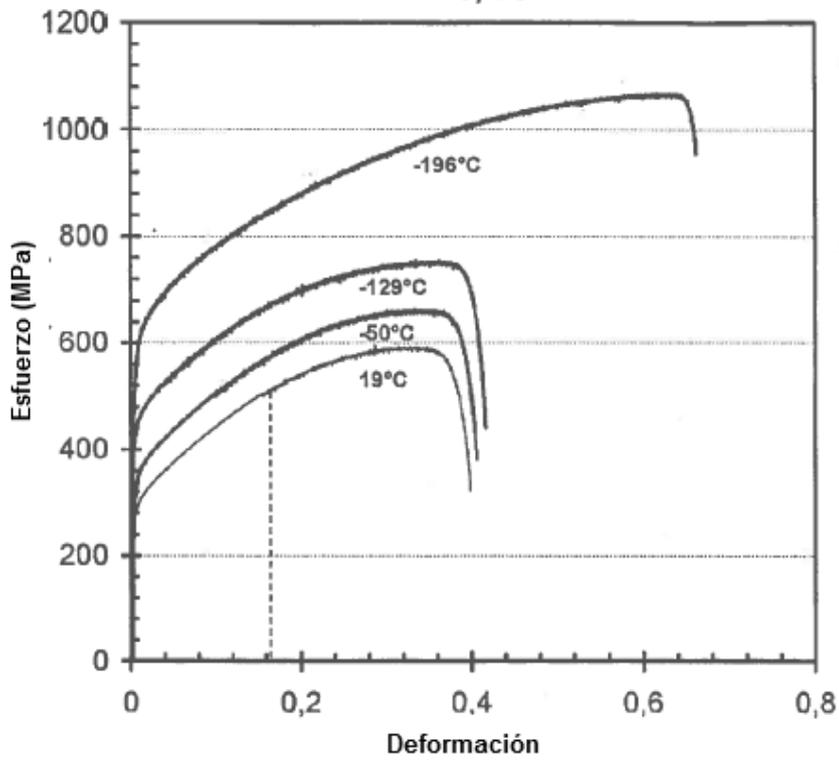


Fig. 2a



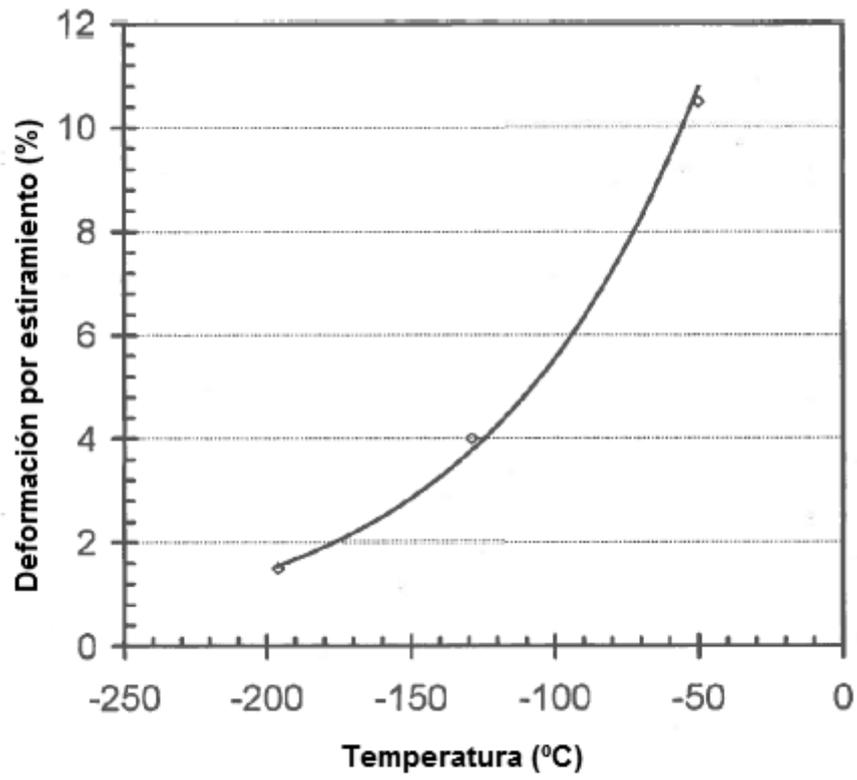


Fig. 2d

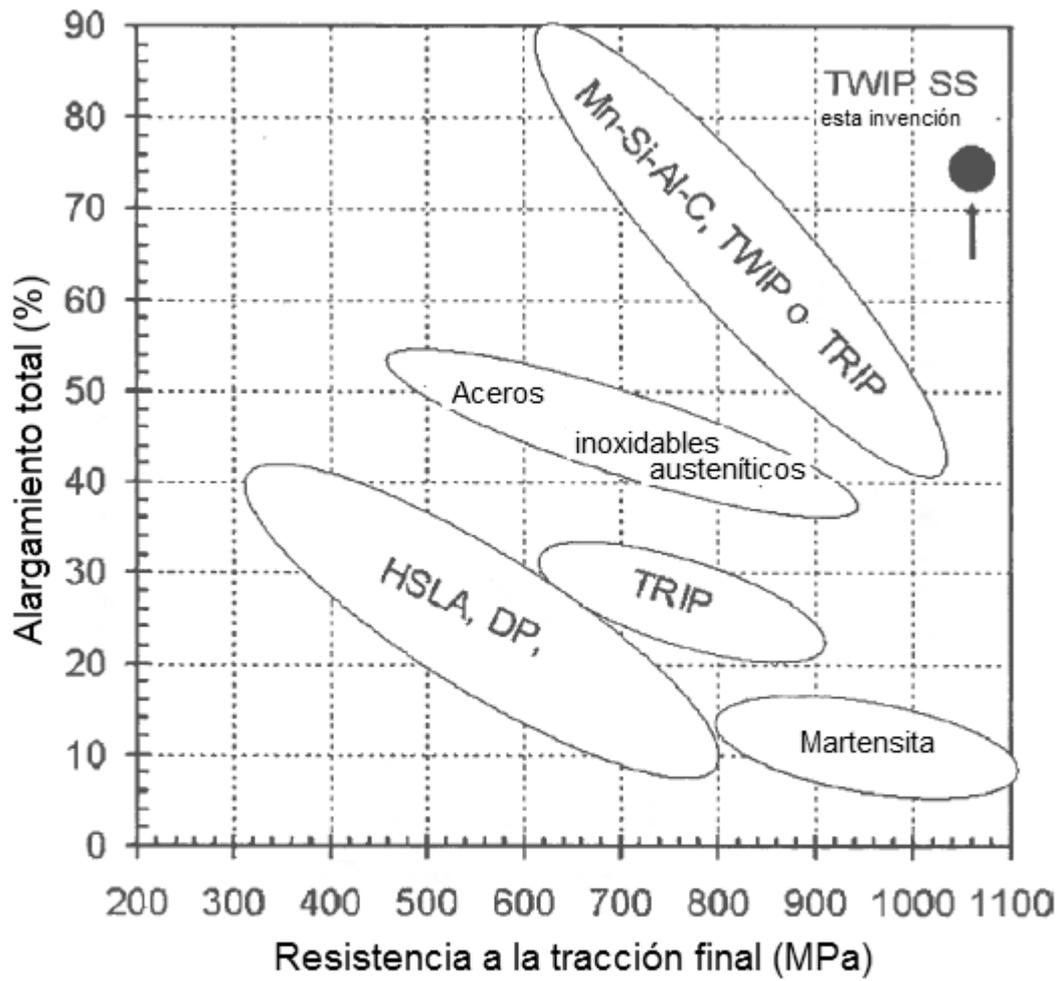


Fig. 3



Fig. 4

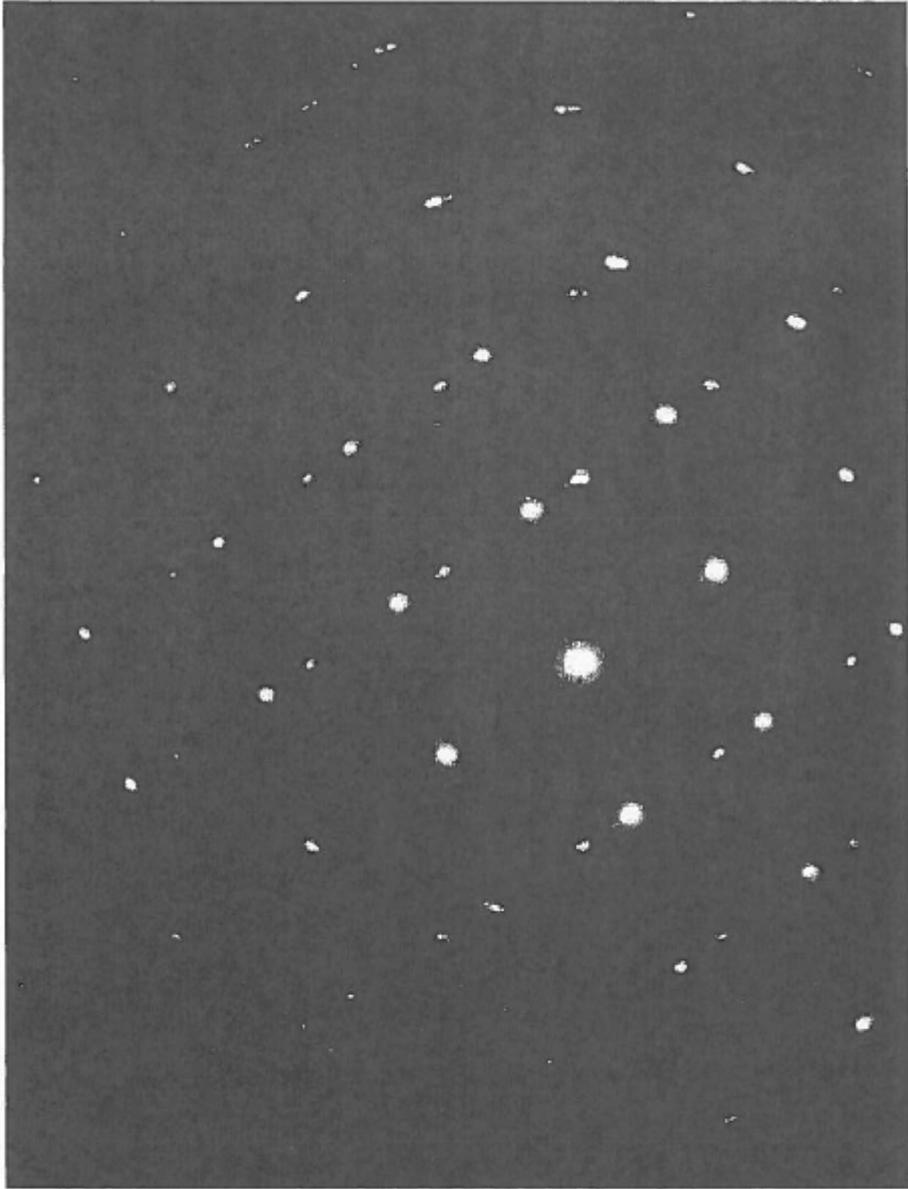


Fig. 5

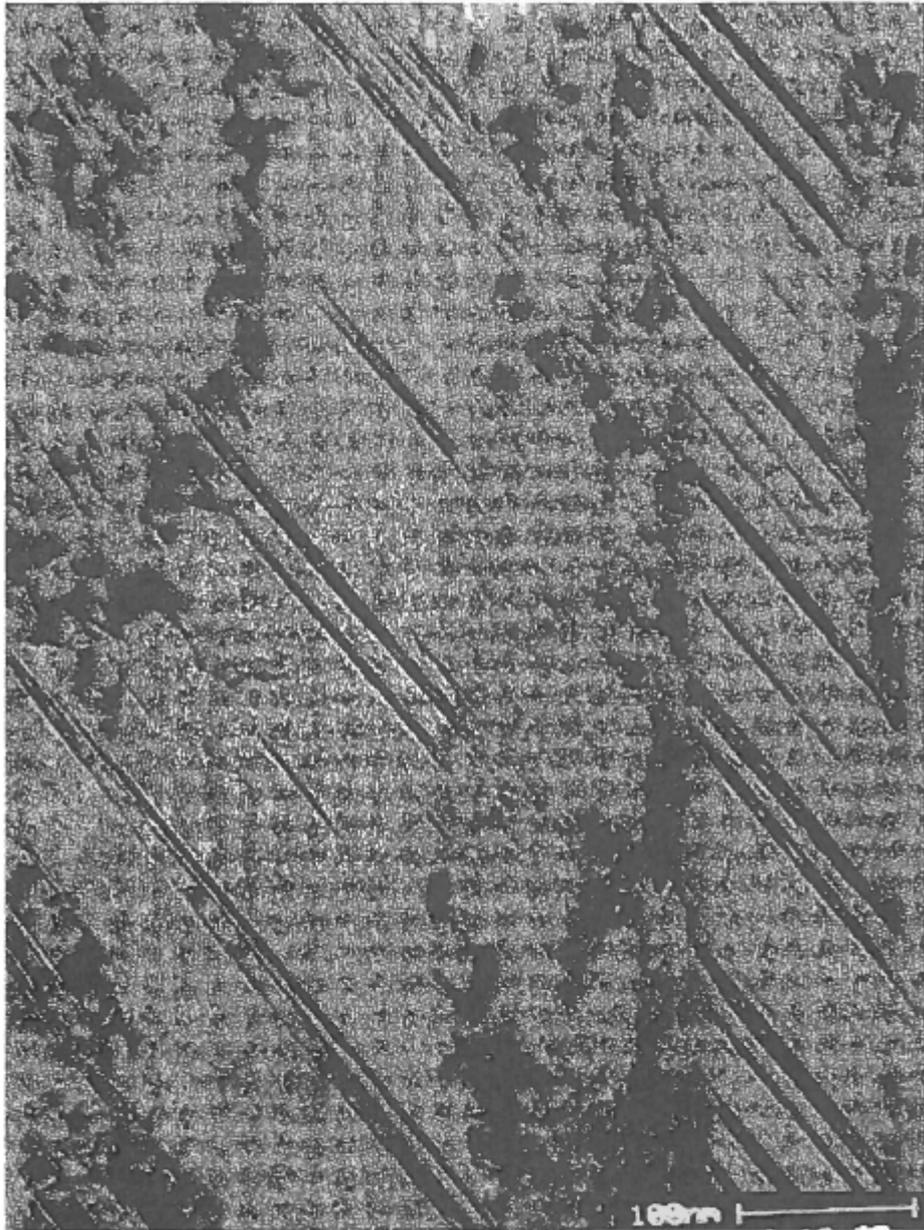


Fig. 6a



Fig. 6b

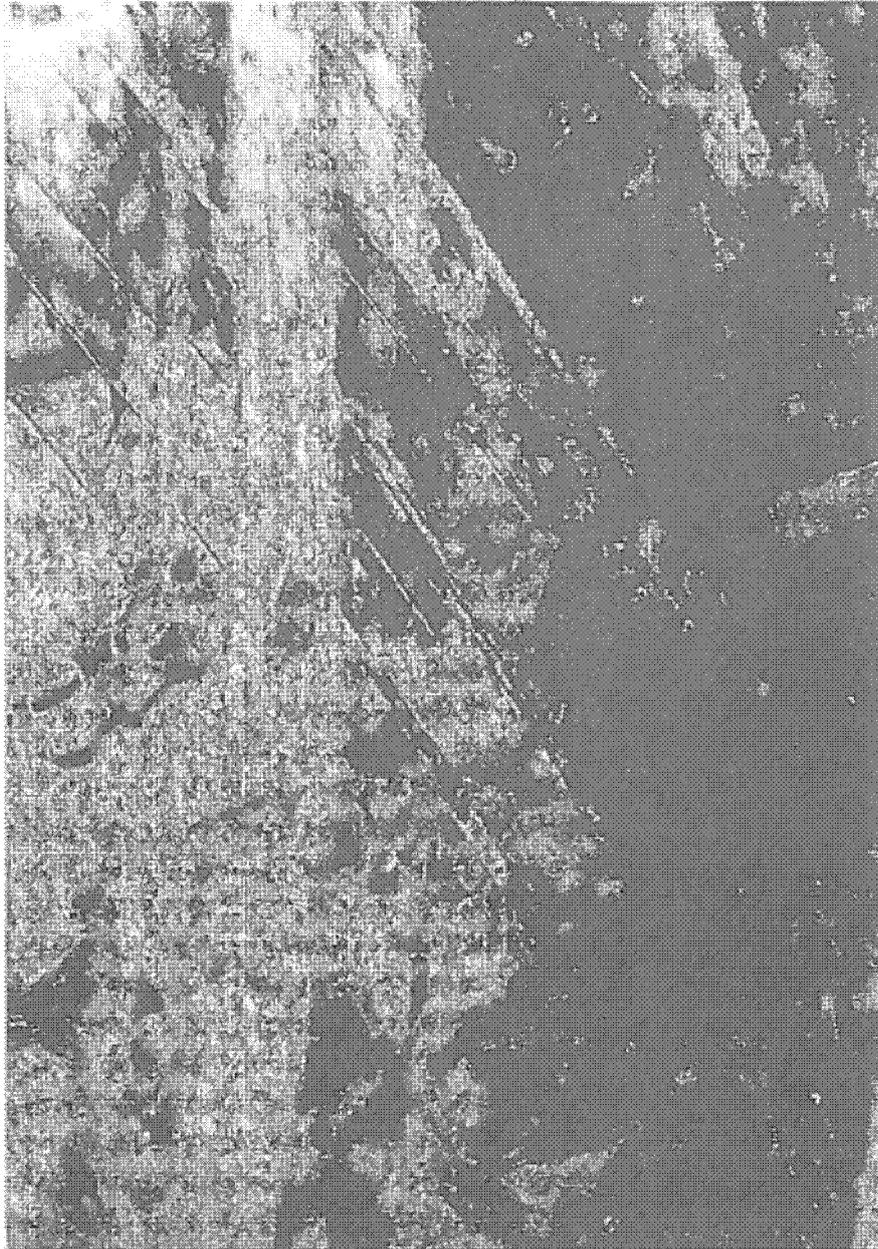


Fig. 6c

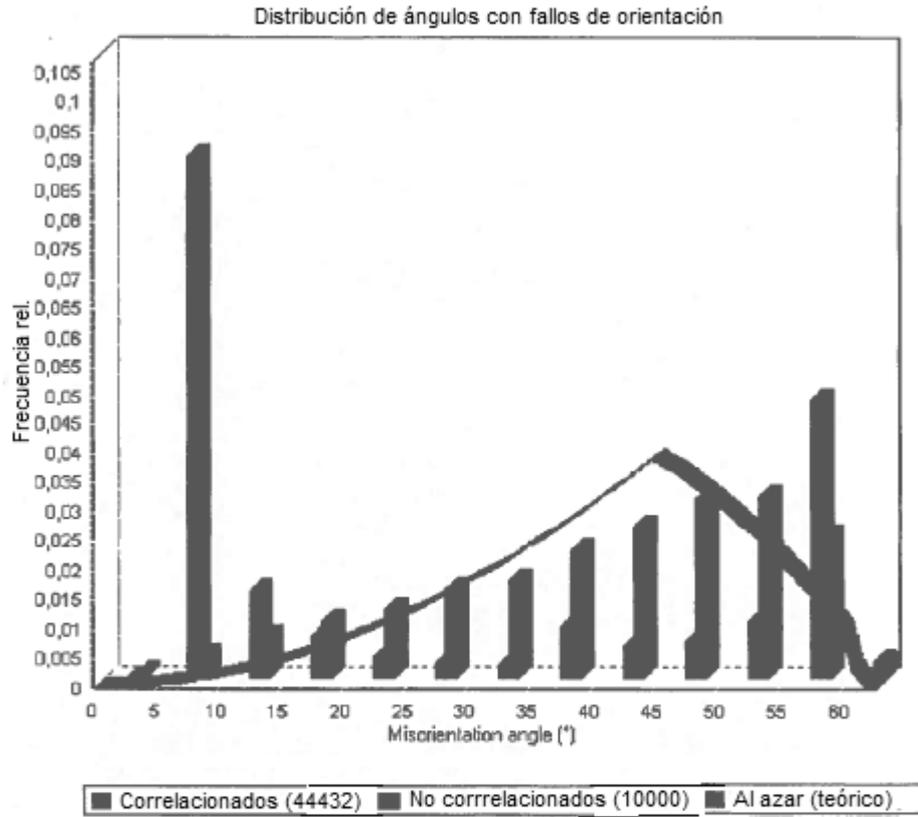


Fig. 7

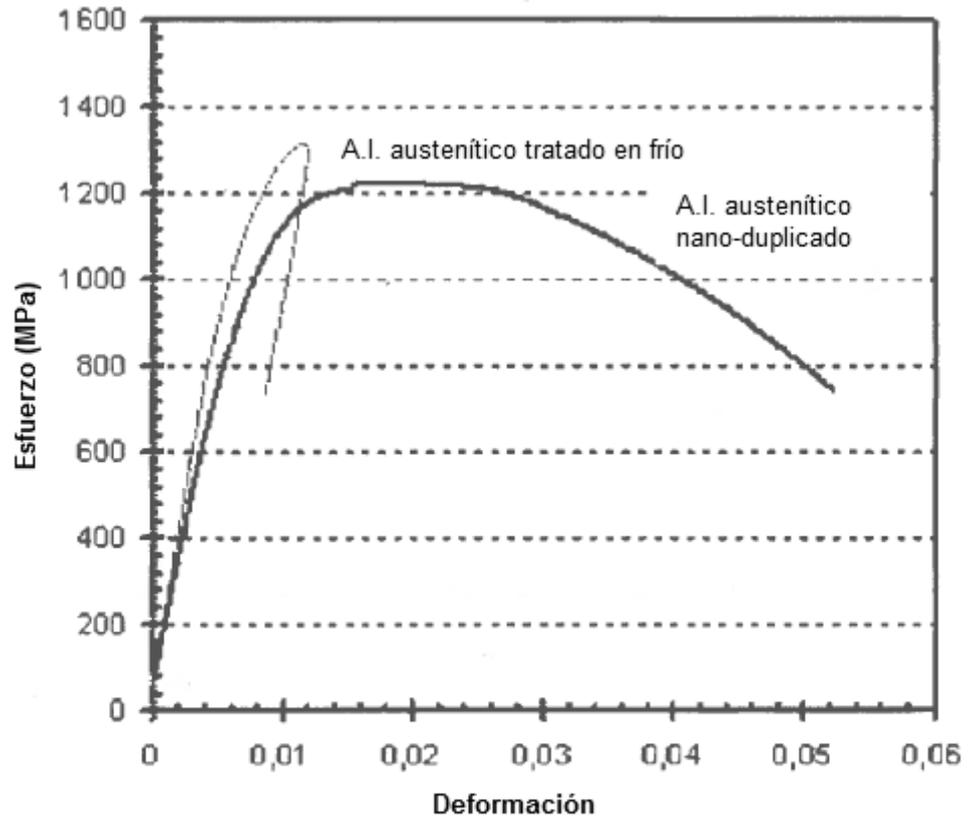


Fig. 8

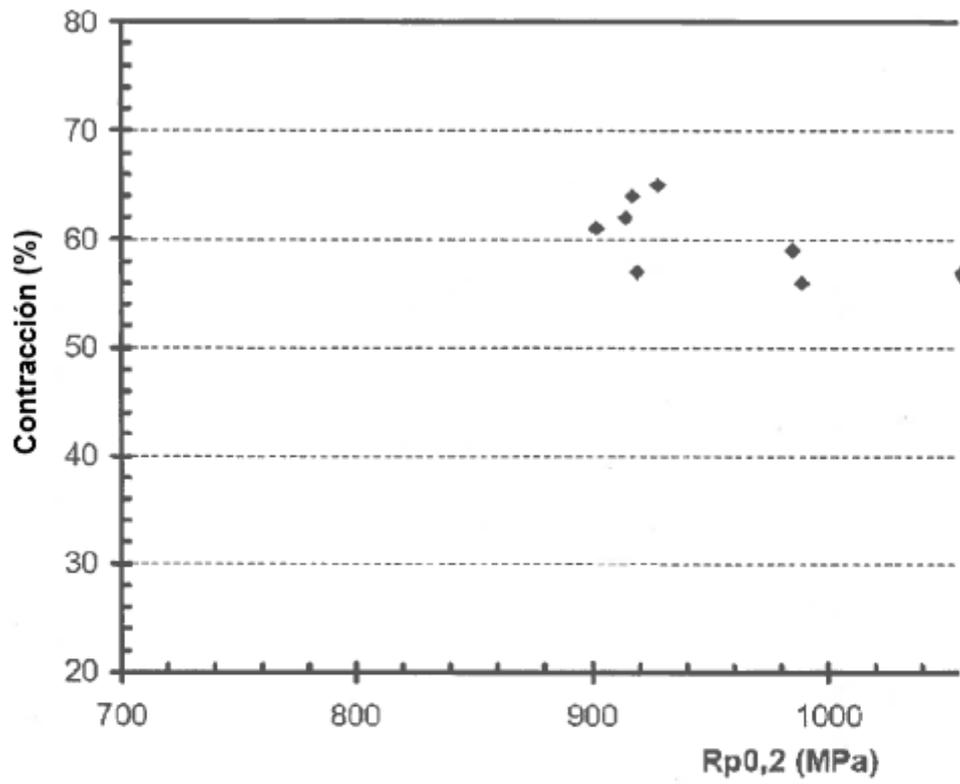


Fig. 9