

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 693**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00 (2006.01)

C21D 9/46 (2006.01)

C22C 38/54 (2006.01)

C21D 8/02 (2006.01)

C22C 38/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2008 E 08710877 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2112245**

54 Título: **Acero inoxidable ferrítico para un miembro de conducto de gas de escape**

30 Prioridad:

02.02.2007 JP 2007024253

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

10.08.2015

73 Titular/es:

**NISSHIN STEEL CO., LTD. (100.0%)
4-1 MARUNOUCHI 3-CHOME
CHIYODA-KU TOKYO 100-8366, JP**

72 Inventor/es:

**OKU, MANABU y
TOMITA, TAKEO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 542 693 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 ferrítico para un miembro de conducto de gas de escape

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un acero inoxidable ferrítico para su uso como miembros de conductos de gas de escape, como por ejemplo colectores de escape, envueltas de convertidores catalíticos (envueltas exteriores), tubos delanteros y tubos centrales y para un miembro de conducto de gas de escape en un automóvil, que usa el mismo.

Técnica antecedente

10 Los materiales tipo SUS444 de resistencia al calor satisfactoria son muy utilizados para miembros de conductos de gas de escape, por ejemplo colectores de escapes, envueltas de convertidores catalíticos, tubos delanteros, tubos centrales y similares. Como material mejorado con respecto a su resistencia a la oxidación a altas temperaturas y su resistencia a altas temperaturas en un intervalo de altas temperaturas por encima de 700 °C, las referencias de Patente 1 y 2 divulgan un acero inoxidable ferrítico con aproximadamente de un 1 a un 2% en masa de Cu añadido al mismo. El Cu en el acero precipita como una fase de Cu cuando se calienta, y actúa para potenciar la resistencia a las altas temperaturas y la resistencia a la fatiga térmica del acero. El acero del tipo que contiene Cu está indicado para su utilización en miembros de conducto de gas de escape para ser conectado a motores de un tipo en el que la temperatura del gas de escape es alta.

Referencia de Patente 1: WO03/004714

Referencia de Patente 2: JP-A-2006-117985

Problemas que la invención debe resolver

20 Recientemente, está aumentando la necesidad de albergar miembros de conductos de gas de escape de motores de automóvil dentro de un espacio limitado debido a la necesidad de ser montados en diversos dispositivos alrededor de los motores, y están aumentando los casos de tener que trabajar duramente y utilizarlos. Por consiguiente, incluso los miembros que son aplicados a motores en los que la temperatura del gas de escape no es alta ha resultado necesario que ofrezcan una resistencia a la fatiga térmica sobresaliente en extremo y una dureza a las bajas temperaturas excelente.

30 Para potenciar la resistencia a las altas temperaturas y la resistencia a la fatiga térmica del acero inoxidable ferrítico, existe un procedimiento consistente en añadir una cantidad adecuada de Cu al acero, como en las Referencias de Patente 1 y 2 anteriormente mencionadas; y en la Referencia de Patente 2, en particular, se emplea un procedimiento consistente en añadir Nb al acero en una cantidad de, como mucho, un 0,6% en masa con la finalidad de potenciar la resistencia a las altas temperaturas del acero en un nivel de altas temperaturas por encima de 700 °C. Sin embargo, los estudios detallados de los actuales inventores han revelado que el acero que contiene Cu de las Referencias de Patente 1 y 2 puede presentar una resistencia a la fatiga térmica satisfactoria cuando su temperatura límite máxima es alta (por ejemplo de 200 a 900 °C), pero cuando su temperatura límite máxima es baja, (por ejemplo de 200 a 700 °C) su resistencia a la fatiga térmica es algo inferior a la de los materiales tipo SUS444. Por consiguiente, el acero de las Referencias de Patente 1 y 2 está indicado para automóviles con motores de gran potencia montados en ellos en los que la temperatura del gas de escape es alta, pero no está indicado tanto para su aplicación en automóviles con motores de tamaño medio montados en ellos en los que la temperatura del gas de escape es relativamente baja. Dependiendo del modo de uso, la temperatura del gas de escape en un motor de gran potencia puede variar y, por tanto, para miembros de conducto del gas de escape, se desea utilizar un material que ofrezca una resistencia a la fatiga térmica satisfactoria incluso en el caso de que la temperatura límite máxima sea baja.

45 Un objeto de la presente invención es el de proporcionar un acero inoxidable ferrítico capaz de mostrar una resistencia a la fatiga térmica excelente cuando se aplica en miembros de conductos de gas de escape tanto en casos en los que la temperatura límite máxima es alta como cuando es baja, y que presente una excelente dureza a las bajas temperaturas.

Medios para resolver los problemas

50 Como se ha descrito anteriormente, en el supuesto de que la temperatura límite máxima sea alta, por ejemplo, de 900 °C o más, la resistencia a la fatiga térmica del acero se puede potenciar mediante la precipitación en aquél de una fase de Cu. Sin embargo, como resultado de estudios suplementarios, se ha clarificado que la resistencia a la fatiga térmica del acero en el caso de que la temperatura límite máxima sea baja, por ejemplo, de alrededor de 750 °C o inferior, puede ser potenciada mediante el control de la morfología de la precipitación de Nb en acero. Concretamente, mediante el control de la morfología de precipitación de la fase de Cu y de la fase de compuesto Nb en aquél, puede obtenerse un acero inoxidable ferrítico capaz de ser satisfactoriamente aplicable a ambos casos en los que la temperatura límite máxima sea tanto alta como baja.

La presente invención proporciona un acero inoxidable para miembros de conducto de gas de escape, que presenta una composición que comprende, en términos de porcentaje en masa, como mucho un 0,3% de Cu, como mucho un 1% de Si, como mucho un 1,5% de Mn, como mucho un 0,6% de Ni, de un 10 a un 20% de Cr, de más de un 0,5 a un 0,7% de Nb, de un 0,05 a un 0,3% de Ti, de más de un 1 a un 2% de Cu, como mucho un 0,2% de V, como mucho un 0,03% de N, de un 0,0005 a un 0,02% de B y, de manera opcional, como mucho un 0,1% de Al, y también de manera opcional al menos un elemento entre Mo, W, Zr y Co en una cantidad de como mucho un 4% en total, con un equilibrio de Fe y las inevitables impurezas, y que presente un valor de [Nb], tal como se define mediante la fórmula (2) o (3) de acuerdo con su valor de [Ti] definido por la siguiente fórmula (1), que se incluye en un intervalo desde 0,5 a 0,65, y que presenta una textura en la que la fase de Cu que presenta un diámetro mayor de al menos 0,5 μm es controlada para que resulte una cantidad de como mucho 10 granos / 25 μm^2 y la fase de compuesto Nb que presente un diámetro mayor de al menos 0,5 μm es una cantidad de como mucho 10 granos / 25 μm^2 .

$$[\text{Ti}] = \text{Ti} - 4 (\text{C} + \text{N}) \quad (1),$$

$$\text{cuando } [\text{Ti}] \geq 0, \quad [\text{Nb}] = \text{Nb} \quad (2),$$

$$\text{cuando } [\text{Ti}] < 0, \quad [\text{Nb}] = \text{Nb} + 0,5 [\text{Ti}] \quad (3).$$

Los emplazamientos de Ti, C y N en la fórmula (1), y el emplazamiento de Nb en la fórmula (2) y la fórmula (3) son cada uno sustituido por el valor del contenido del correspondiente elemento en términos de % en masa. Formas de realización preferentes de los miembros de conducto de gas de escape incluyen, por ejemplo, colectores de escape de automóviles, convertidores de catalizadores, tubos delanteros y tubos delanteros. Ni que decir tiene que los miembros pueden ser aplicables a cualquier otro miembro de conducto de gas de escape distinto del de los automóviles.

La presente invención ha desarrollado un acero inoxidable ferrítico con relación tanto a su resistencia a la fatiga térmica en el caso de que la temperatura límite máxima es alta (por ejemplo de 200 a 900 °C) como a su resistencia a la fatiga térmica en el supuesto de que la temperatura límite máxima sea baja (por ejemplo de 200 a 700 °C). Por consiguiente, el acero inoxidable ferrítico de la invención es aplicable de forma que abarque el supuesto en el que los miembros de conducto de gas de escape que lo comprenden sean utilizados a una temperatura de gas de escape alta y al caso en el que sean utilizados a una temperatura de gas de escape baja. Así mismo, el material de acero satisface la resistencia térmica fundamental (resistencia a la oxidación a altas temperaturas, resistencia a altas temperaturas) requerida para los miembros de conducto de gas de escape requerida para los automóviles, y presenta una excelente dureza a las bajas temperaturas y, por tanto, es utilísimo en los actuales miembros de conductos de gas de escape respecto de los cuales se requiere sean trabajados bajo severas condiciones.

Formas de realización preferentes de la invención

El acero de la invención contiene Cu y Nb, en los que se forman diferentes tipos de fases de precipitación de fase de una fase de Cu y de una fase de compuesto Nb en entorno de servicios reales y, por tanto, el acero muestra una resistencia a la fatiga térmica excelente tanto en los casos en los que la temperatura límite máxima sea alta como baja.

Distintos estudios han revelado que en los estudios que satisface la composición mencionada más adelante y que presenta un estado de textura en la que la fase de Cu que presenta un diámetro mayor de al menos 0,5 μm es controlada para que resulte como mucho 10 granos / 25 μm^2 y la fase de compuesto Nb que presenta un diámetro mayor de al menos 0,5 μm es una cantidad de como mucho 10 granos / 25 μm^2 , se forman suficientemente precipitados finos en el uso del acero sometido al calor, obteniéndose por tanto una potenciación sorprendente de la resistencia a la fatiga térmica del acero. En otras palabras, cuando tanto las fases de precipitación de la fase de Cu como de la fase de compuesto Nb que presentan un diámetro mayor de al menos 0,5 μm existen con anterioridad en el acero en grandes cantidades con una densidad de más de 10 granos / 25 μm^2 en aquél, entonces las fases de precipitación finas no podrían formarse suficientemente sometidas a calor y no podría esperarse la mejora de la resistencia a la fatiga térmica estable del acero. En el caso de que el Cu o el Nb se encuentre en una medida excesiva en el acero, sobrepasando la definición mencionada más adelante, incluso cuando exista una fase de Cu o una fase de compuestos Nb tosca en el material, puede haber una posibilidad de que la resistencia a la fatiga térmica al acero pudiera ser mejorada si pudieran formarse en él fases de precipitación fina. Sin embargo, este caso no es favorable dado que la presencia en él de la fase de precipitación tosca podría suponer un problema de reducción de la dureza a las bajas temperaturas del acero.

La fase de Cu es una llamada fase de precipitación de ϵ -Cu, y esta tiende a crecer fácilmente en una dirección y se presenta, en términos generales bajo la forma de varillas. La fase de compuesto Nb es una precipitación que comprende principalmente Fe_2Nb , y cuando contiene Mo, presenta, en términos generales una morfología de $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb})$. La fase de compuesto Nb tiende también a crecer fácilmente en una dirección y se presenta en términos generales bajo la forma de varillas. Por consiguiente es razonable evaluar el tamaño de la fase de precipitación como su diámetro mayor. Concretamente, el diámetro mayor de la precipitación que aparece en la imagen proyectada a través de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (correspondiente a la longitud de

proyección en la representación de la imagen) puede ser considerado como el diámetro mayor de la fase. En cuanto así es una fase de Cu o una fase de compuesto Nb, la fase proyectada puede ser identificada con un analizador (por ejemplo, un EDX) fijado al TEM. Los carburos de Nb y los nitruros de Nb están excluidos de la fase de compuesto Nb como se designa en la presente memoria. Los carburos y los nitruros se presentan a menudo bajo la forma de esferas, y a partir de sus formas, pueden ser diferenciados de una forma relativamente fácil a partir de la fase de precipitación de tipo Fe₂Nb. En el caso de que la diferenciación sea difícil a partir de las formas, las fases pueden ser identificadas con el analizador mencionado con anterioridad (por ejemplo el EDX).

En el caso de que la temperatura límite máxima en la utilización del acero se sitúe alrededor de los 900 °C o por encima de ella, el Cu del acero puede suficientemente redisolverse como una solución sólida en él mediante calentamiento, por tanto precipitando una fase de Cu fina esencialmente de 500 a 700 °C. Por consiguiente, la resistencia a la fatiga en un calentamiento repetido (esto es, la resistencia a la fatiga térmica) del acero puede de esta forma ser potenciada. En otro caso, en un calentamiento repetido en el que la temperatura límite máxima se sitúa como mucho alrededor de los 750 °C y sea baja, el Cu no podría suficientemente redisolverse en el acero. Por consiguiente, el acero no podría incorporar un efecto suficiente de potenciación de su resistencia a la fatiga térmica debido a la precipitación fina de la fase de Cu en el mismo.

En la invención, la resistencia a la fatiga térmica del acero en el caso de que la temperatura límite máxima sea baja y de que la fase de Cu no pudiera suficientemente mejorar la resistencia por sí misma se compensa por la precipitación fina de la fase de compuesto Nb en el acero. La fase de compuesto Nb produce un refuerzo de la precipitación mediante el calentamiento a de 700 a 750 °C aunque dentro de un periodo de tiempo extremadamente corto. Se ha descubierto que el fenómeno del refuerzo de precipitación dentro del periodo de tiempo corto potencia sustancialmente la resistencia a la fatiga térmica del acero en un intervalo de temperatura de 200 a 750 °C. En la actualidad, hay muchos puntos del mecanismo sin clarificar, pero se presume que como resultado del refuerzo de la precipitación en un periodo corto de tiempo mediante la fase de compuesto Nb, el acero podría verse libre del pandeo provocado por el esfuerzo de deformación o de comprensión incremental en la etapa inicial del calentamiento repetido, y esto podría ser ventajoso para la resistencia a la fatiga térmica del acero cuando la temperatura límite máxima sea baja.

Los ingredientes constitutivos se describen a continuación.

Se considera generalmente que el C y el N son eficaces para potenciar la resistencia a la fluencia y otra resistencia a las altas temperaturas del acero; sin embargo, cuando el acero los contiene en cantidad excesiva, entonces la resistencia a la oxidación, la manejabilidad, la dureza a las bajas temperaturas y la soldabilidad del acero empeoran. En la invención, tanto el C como el N están limitados a un contenido como mucho de un 0,03% en masa cada uno.

El Si es eficaz para potenciar la resistencia del acero a la oxidación a altas temperaturas. Así mismo, liga con el oxígeno de la atmósfera en la soldadura, con el consiguiente efecto de impedir que el oxígeno penetre en el acero. Sin embargo, cuando el contenido de Si es excesivo, entonces la dureza del acero puede aumentar y la manejabilidad y su dureza a altas temperaturas puede empeorar. En la invención, el contenido de Si está limitado a, como mucho un 1% en masa y, por ejemplo, puede estar limitada hasta un intervalo desde un 0,1% a un 0,6% en masa.

El Mn potencia la resistencia a la oxidación a altas temperaturas, especialmente la resistencia del acero a la descamación. Así mismo, como el Si, el Mn liga con el oxígeno de la atmósfera en la soldadura, con el consiguiente efecto de impedir que el oxígeno penetre en el acero. Sin embargo, cuando se añade de forma excesiva, empeora la manejabilidad y la soldabilidad del acero. Así mismo, dado que el Mn es un elemento de estabilización austenítica, una fase martensítica puede fácilmente formarse cuando se añade demasiado Mn, provocando por tanto un factor de reducción de la manejabilidad del acero. Por consiguiente, el contenido en Mn está limitado a como mucho un 1,5% en masa, de modo preferente como mucho un 1,3% en masa. Por ejemplo, el elemento puede ser definido para contener de un 0,1 a menos de un 1% en masa.

El Ni es un elemento de estabilización austenítico, y cuando se añade de modo excesivo, provoca la formación de una fase martensítica como en el caso del Mn, provocando en consecuencia un factor de reducción de la manejabilidad del acero. El contenido en Ni se define para contener hasta como mucho un 0,6% en masa.

El Cr estabiliza una fase de ferrita y contribuye a potenciar la resistencia a la oxidación del acero, una propiedad importante de materiales de altas temperaturas. Sin embargo una adición excesiva de Cr puede provocar que el material del acero sea quebradizo y puede determinar la reducción de la manejabilidad del acero. Por consiguiente, el contenido en Cr debe ser de un 10 a un 20% en masa. De modo preferente, el contenido en Cr es controlado de acuerdo con la temperatura de empleo del material. Por ejemplo, en el caso de que se desee una resistencia a la oxidación a altas temperaturas hasta 950 °C, el contenido en Cr es, de modo preferente, al menos de un 16% en masa; y cuando se desee una resistencia de hasta 900 °C, el contenido en Cr puede ser desde un 12 a un 16% en masa.

El Nb es un elemento extremadamente eficaz para asegurar la resistencia a altas temperaturas del acero en un margen por encima de 700 °C. Se cree que el refuerzo de una solución sólida de Nb en este sistema de composición

5 puede en gran medida contribuir a la potenciación a la resistencia a altas temperaturas. El Nb fija el C y el N y por tanto es eficaz para impedir la reducción de la dureza del acero. Estos efectos del Nb son hasta ahora los generales; pero además en la invención, el acero aprovecha la precipitación fina de la fase de compuesto Nb en el acero, ofreciendo por tanto otra ventaja de potenciación de la resistencia en el caso de que la temperatura límite máxima se sitúe alrededor como mucho de 750 °C y sea baja (según lo descrito con anterioridad). Para asegurar en la medida suficiente el efecto del Nb, el contenido en Nb debe ser superior a un 0,5% en masa, siendo más eficaz un 0,6% en masa. Sin embargo una adición excesiva de Nb empeora la manejabilidad y la dureza a altas temperaturas del acero e incrementa la sensibilidad al agrietamiento a altas temperaturas en la soldadura; y por tanto, el contenido en Nb está limitado a como mucho un 0,7% en masa.

10 Por otro lado, el Nb fácilmente se liga con el C y el N. Cuando el Nb es consumido como sus carburos y nitruros, entonces puede ser insuficiente la potenciación de la resistencia a altas temperaturas mediante la solución sólida de Nb y la potenciación de la resistencia a la fatiga térmica mediante la fase de compuesto Nb. Por consiguiente el valor [Nb] de la composición como se define por la fórmula (2) o (3) siguiente de acuerdo con su valor [Ti] como se define en la siguiente fórmula (1) o, esto es, la cantidad de Nb eficaz en la composición se define de forma específica.

15 $[Ti] = Ti - 4(C + N)$ (1),

cuando $[Ti] \geq 0$, $[Nb] = Nb$ (2),

cuando $[Ti] < 0$, $[Nb] = Nb + 0,5 [Ti]$ (3).

20 Cuando la composición asegura el contenido en Ti por encima de la cantidad capaz de ligar con el C y el N o, esto es, cuando la cantidad de Ti eficaz [Ti] es inferior a 0, entonces el valor del contenido en Nb puede ser directamente considerado como la cantidad de Nb eficaz [Nb] como en la fórmula (2). Por otro lado, cuando la cantidad de Ti eficaz [Ti] es inferior a 0, entonces la composición debe asegurar un contenido en Nb suficiente para compensar la cantidad de Ti eficaz y, por tanto, como en la fórmula (3), un valor inferior al contenido en Nb es considerado como la cantidad de Nb eficaz [Nb].

25 En la invención, el contenido en Nb se define como el contenido en un intervalo de más de un 0,5% a un 0,75% en masa y, así mismo, la cantidad en Nb eficaz [Nb] se define como el contenido en un intervalo de un 0,5 a un 0,65. En otras palabras, el contenido en Nb se define estrictamente dentro de un margen extremadamente estrecho y esto es importante para potenciar la resistencia a la fatiga térmica del acero en el caso de que la temperatura límite máxima se baja, además de potenciar su resistencia a altas temperaturas y la dureza a bajas temperaturas.

30 El Ti en términos generales fija el C y el N y es eficaz para potenciar la conformabilidad del acero e impedir la reducción de la dureza del acero. Especialmente en la invención, el contenido en Ti debe también ser estrictamente controlado en el sentido de asegurar la cantidad de Nb eficaz tal y como se ha mencionado con anterioridad. Concretamente, el contenido de Ti debe ser de al menos de un 0,05% en masa. Sin embargo, la adición excesiva de Ti puede empeorar la propiedad de la superficie del acero debido a la formación de una gran cantidad de TiN, y puede también ofrecer alguna repercusión negativa sobre la soldabilidad y la dureza a altas temperaturas del acero.

35 Por consiguiente, el contenido en Ti se define para que contenga de un 0,05 a un 0,3% en masa.

El Al es un desoxidante y es un elemento para potenciar la resistencia a la oxidación a altas temperaturas del acero. En la invención, el Al puede intervenir en el acero hasta un margen de cómo mucho un 0,1%. Un Al excesivo, de existir en el acero, puede formar una gran cantidad de óxidos en la soldadura, y puede actuar como un punto de arranque de grietas de trabajo.

40 El Cu es un elemento importante para potenciar la resistencia a altas temperaturas en el acero. Concretamente, como se ha mencionado con anterioridad, la invención aprovecha el fenómeno de precipitación de dispersión fina de la fase de Cu del acero para con ello potenciar su resistencia desde 500 hasta 700 °C especialmente cuando la temperatura límite máxima no es inferior a 900 °C y es elevada. Por consiguiente, el contenido en Cu debe ser de más de un 1% en masa. Sin embargo demasiado Cu, de existir algo, puede empeorar la manejabilidad, la dureza a bajas temperaturas y la soldabilidad del acero y, por tanto, el contenido en Cu está limitado para situarse en como mucho un 2% en masa.

45 El V contribuye a potenciar la resistencia a las altas temperaturas del acero cuando se añade en combinación con el Nb y el Cu. Cuando existe junto con el Nb, el V mejora la manejabilidad, la dureza a bajas temperaturas, la resistencia a la susceptibilidad a la corrosión del plano de exfoliación, y la dureza de las regiones afectadas por el calor de la soldadura del acero. Sin embargo, una adición excesiva de V más bien deteriora la manejabilidad de la dureza del acero a bajas temperaturas, por consiguiente, el contenido en V se limita a como mucho un 0,2% en masa. De modo preferente, el contenido en V es de un 0,01 a un 0,2% en masa, de modo más preferente de un 0,03 a un 0,15% en masa.

55 El B es eficaz para potenciar la resistencia a la fragilidad del trabajado secundario del acero. Se supone que su mecanismo se debe a la reducción del C de solución sólida en planos de exfoliación o debido al reforzamiento de los planos de exfoliación. Sin embargo, la adición de un B excesivo empeora la productividad y la soldabilidad del acero. En la invención, el contenido en B es de un 0,0005 a un 0,02% en masa.

El Mo, el W, el Z y el Co son eficaces para potenciar la resistencia a altas temperaturas del acero inoxidable ferrítico que comprende la composición de la invención. Si se desea uno de al menos uno de estos elementos puede ser añadido al acero. Sin embargo, demasiada adición puede hacer que el acero sea frágil y, por ejemplo, cuando estos elementos sean añadidos, su contenido total se define para situarse como mucho en un 4% en masa. Más eficazmente, el contenido total es de un 0,5 a un 4% en masa.

El acero inoxidable ferrítico que presenta la composición mencionada anteriormente puede ser fabricada de acuerdo con un proceso de fundición y colado de acero inoxidable ordinario y, a continuación, por ejemplo puede ser tratado de acuerdo con un ciclo de "laminación en caliente → recocido → lavado con ácido" y, de manera opcional también de acuerdo con uno o más ciclos de "laminación en frío → recocido → lavado con ácido", obteniendo de esta manera una lámina de acero recocido con un grosor de, por ejemplo de 1 a 2,5 mm o así. Sin embargo, en el recocido final es importante que el intervalo de la temperatura de precipitación del Nb y en el intervalo de la temperatura de precipitación del Cu, el acero sea enfriado a una velocidad de enfriamiento apropiada. Por ejemplo, como estado de recocido final que puede ser empleado en la presente memoria, el material de acero es calentado desde 950 a 1100 °C de modo preferente a de 1000 a 1100 °C y, a continuación, su velocidad de enfriamiento media de 1000° a 700° C como intervalo de temperatura para la precipitación de la fase de compuesto Nb (cuando la temperatura de calentamiento sea inferior a 1000 °C, la velocidad de enfriamiento media se sitúa desde esa temperatura de calentamiento hasta 700 °C) se sitúa en más de 30 a 100 °C / seg., y la velocidad de enfriamiento media de 700 a 400 °C como intervalo de temperatura para la precipitación de la fase de Cu se sitúa de 5 a 50 °C / seg. Como resultado del control de la calidad mencionado con anterioridad y del estado del calentamiento térmico se puede obtener un material de acero (lámina de acero recocido) que presente un estado de textura en el que la fase de Cu que presenta un diámetro mayor de al menos un 0,5 µm es controlada para que se sitúa en una cantidad de cómo mucho 10 granos / 25 µm² y la fase de compuesto Nb que presenta un diámetro mayor de al menos 0,5 µm es una cantidad de cómo mucho 10 granos / 25 µm²: "Recocido final" según se designa en la presente memoria es el recocido final que debe ser llevado a cabo en un proceso de fabricación del material de acero.

Utilizando la lámina de acero recocido, se construye un miembro de conducto de gas de escape. El miembro tubular se construye como sigue: La lámina de acero recocido es formada por perfiles estampados en una forma tubular predeterminada, a continuación las porciones terminales de las dos formas son soldadas para obtener un tubo. Para soldarlas puede emplearse cualquier procedimiento de soldadura TIG de soldadura de formación de tubos, soldadura por láser, soldadura por alta frecuencia o similares. El tubo de acero así obtenido es, si se desea, procesado para su tratamiento térmico y para su lavado con ácido y a continuación trabajado hasta convertirse en un miembro de conducto gas de escape.

Ejemplos

Un acero inoxidable ferrítico que ofrece la composición mostrada en la Tabla 1 fue fabricado mediante fusión y colado, y a continuación procesado de acuerdo con un proceso de "laminación en caliente → recocido / lavado con ácido → laminación en frío → recocido final / lavado con ácido" para obtener una lámina de acero recocido con un grosor de 2 mm. Una parte de la placa colada es forjada en caliente hasta convertirse en una varilla redonda con un diámetro de aproximadamente 25 mm, y esta varilla fue procesada mediante el recocido final. El recocido final de la lámina y el recocido final de la varilla se realizaron como sigue, excepto con relación al acero No. 19. El acero o la varilla fue embebida a 1050 °C durante 1 minuto, y a continuación enfriada de 1000 °C a 700°C a una velocidad de enfriamiento media de más de 30 a 100 °C / seg., y ulteriormente de 700 °C a 400 °C a una velocidad de enfriamiento media de 5 a 50 °C / seg. El recocido final del Acero No. 19 fue el siguiente: de 1000 °C a 700 °C la velocidad de enfriamiento media fue enfriada para situarse de 10 a 20 °C / seg. y el otro estado fue el mismo que el de las otras muestras (comunes tanto al material de lámina como al material de varilla).

Tabla 1

Socavar: Fuera del Ambito de la Invención		Composición Química (% en masa)																[Ti]	[Nb]
		Acero	C	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	Ti	Al	Cu	V	N	B	Otros				
Aceros de la Invención	A	0,005	0,08	0,17	0,13	17,04	0,53	0,14	0,06	1,37	0,07	0,011	0,0018	Mo: 0,20	0,076	0,530			
	B	0,007	0,12	0,25	0,16	17,00	0,55	0,16	0,03	1,40	0,06	0,010	0,014	-	0,092	0,550			
	C	0,008	0,15	0,31	0,12	17,05	0,61	0,12	0,02	1,51	0,05	0,009	0,0026	-	0,052	0,610			
	D	0,006	0,22	0,45	0,11	17,41	0,65	0,11	-	1,39	0,07	0,011	0,0019	-	0,042	0,650			
	E	0,005	0,89	0,23	0,09	11,49	0,63	0,06	0,02	1,41	0,05	0,007	0,0006	-	0,012	0,630			
	F	0,012	0,07	1,01	0,21	19,95	0,57	0,16	0,03	1,72	0,06	0,012	0,0015	-	0,064	0,570			
	G	0,021	0,06	0,14	0,58	16,88	0,62	0,28	0,02	1,42	0,07	0,022	0,0013	-	0,108	0,620			
	H	0,008	0,11	0,27	0,13	17,08	0,52	0,14	0,08	1,06	0,06	0,009	0,0052	Mo: 2,86	0,072	0,520			
	I	0,006	0,14	0,24	0,15	17,25	0,63	0,15	-	1,33	0,05	0,010	0,0016	Co: 3,09	0,086	0,630			
	J	0,005	0,15	0,09	0,11	17,61	0,55	0,16	0,02	1,22	0,07	0,009	0,0017	W: 2,48	0,104	0,550			
Aceros Comparativos	K	0,006	0,16	0,22	0,14	17,21	0,61	0,14	0,03	1,26	0,06	0,010	0,0016	Zr: 0,59	0,076	0,610			
	L	0,009	0,23	0,32	0,16	16,88	0,51	0,15	0,04	1,21	0,03	0,009	0,0013	Mo: 1,51, 1,95	0,078	0,510			
	M	0,002	0,33	0,25	0,02	17,80	0,30	0,10	-	1,66	0,03	0,003	0,0005	-	0,080	0,300			
	N	0,009	0,25	0,11	0,09	16,08	0,38	0,25	0,02	1,40	0,05	0,008	0,0010	-	0,182	0,380			
	O	0,028	0,33	0,31	0,11	17,40	0,45	0,07	-	1,48	0,04	0,021	0,0020	-	- 0,126	0,387			
	P	0,009	0,35	0,32	0,31	17,24	0,74	-	0,02	2,48	0,01	0,013	-	-	- 0,088	0,696			
	Q	0,006	0,08	0,22	0,15	17,08	0,47	0,10	-	1,35	0,07	0,011	0,0010	Mo: 0,15	0,032	0,470			
	R	0,012	0,40	0,70	0,22	18,28	0,50	=	-	0,24	0,01	0,021	0,0020	Mo: 1,94	- 0,132	0,434			

La dirección de laminación del material de lámina y la dirección longitudinal del material de varilla son designados como dirección L. Después del recocido final el material de lámina y el material de varilla fueron analizados con fines de apreciar la textura del metal en su dirección transversal cortada en perpendicular con respecto a la dirección L. Utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) la fase de Cu y la fase de compuesto Nb fueron analizadas para apreciar su tamaño y fue contado el número de los granos de la fase de Cu y los granos de la fase de compuesto Nb con un diámetro mayor de al menos $0,5 \mu\text{m}$ apreciado por $25 \mu\text{m}^2$. Al menos 10 emplazamientos de visualización fueron analizados en una muestra y los datos fueron promediados. El tipo de la fase de precipitación fue identificado mediante la cuantificación del Fe, Nb, Mo, y Cu con un EDX (analizador de rayos X fluorescente de dispersión de energía) fijado al TEM. Al analizar la fase de precipitación fina, los elementos constitutivos de la base de acero fueron detectados junto con los elementos constitutivos de la fase. Por tanto, los datos encontrados de los cuatros elementos mencionados con anterioridad respecto de los cuales se eligió como objetivo la fase de precipitación, el valor de al menos un 50% en masa para el Cu fue para el identificado como la fase de Cu; y el valor de al menos un 30% en masa de Nb fue identificado como la fase de compuesto Nb. Las muestras en las que la fase de Cu con un diámetro mayor de al menos $0,5 \mu\text{m}$ se produce en una cantidad como mucho de $25 \mu\text{m}^2$ son O (satisfactorias), y las otras son x (no satisfactorias), como en la columna de la fase de Cu de la Tabla 2. Las muestras en las que la muestra de compuesto Nb con un diámetro mayor de al menos $0,5 \mu\text{m}$ se presentaba en una cantidad como mucho de 10 granos / $25 \mu\text{m}^2$ son O (satisfactorias) y las otras son x (no satisfactorias) como en la columna de la fase de compuesto Nb de la tabla 2. No se encontró ninguna diferencia en los resultados de la prueba entre el material de lámina y el material de varilla de cada acero; y por tanto, la evaluación de la fase de precipitación mostrada en la tabla 2 se aplica tanto al material de lámina como al material de varilla de los aceros.

El material de acero fue sometido a prueba en una prueba de impacto para apreciar su dureza a bajas temperaturas. Una pieza de una prueba de impacto con una muesca en V fue así recogida de forma que la dirección en la cual el impacto debe ser otorgado a la pieza podría ser la dirección de laminación de la lámina. Esto fue sometido a prueba en una prueba de impacto de JIS Z2242 a un paso de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en un intervalo de entre -75 a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y, la temperatura de transición de ductilidad / fragilidad de la muestra fue determinada. Las muestras cuya temperatura de transición fue inferior a $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ (las muestras que ofrecen una fractura dúctil incluso a -25°) fueron evaluadas como O (satisfactorias), y las otras fueron evaluadas como x (no satisfactorias).

El material de varilla fue sometido a prueba en una prueba de fatiga térmica para apreciar la resistencia a la fatiga térmica de 200 a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ y de 200 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Este material fue cortado y conformado en una pieza de una prueba de varilla redonda con un diámetro de 10 mm y una longitud de porción paralela de 20 mm entre las marcas de calibre otorgadas a ella (la longitud entre las marcas de calibre fue de 15 mm) y fue muescada para incorporar un $R = 5,7 \text{ mm}$ y ofrecer un diámetro de 7 mm en la posición central entre las marcas de calibre. Esto fue sometido a prueba y en aire bajo el estado mencionado más adelante. El número de los ciclos repetidos en los cuales el esfuerzo de la muestra descendió a un 75% del esfuerzo al inicio de su agrietamiento se definió como la duración de la fatiga térmica.

[Resistencia a la fatiga térmica de 200 a $750 \text{ }^\circ\text{C}$]

Un ciclo de calentamiento de "impregnación a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ x $0,5$ minutos \rightarrow calentamiento de hasta $750 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de aproximadamente $3 \text{ }^\circ\text{C} / \text{seg}$ \rightarrow impregnación a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ x $2,0$ minutos enfriamiento a 200°C a una velocidad de enfriamiento de aproximadamente $3 \text{ }^\circ\text{C} / \text{seg}$ " con una relación de restricción (relación de deformación transmitida a la exposición térmica) de un 25% fue repetida en cada muestra. Las muestras que presentan una duración a la fatiga térmica de al menos 1800 ciclos fueron evaluadas como O (satisfactoria), las que presentan una duración de fatiga térmica desde 1500 ciclos a menos de 1800 ciclos fueron evaluadas como Δ (relativamente no satisfactorias); y las que presentan una duración de fatiga térmica de menos de 1500 ciclos fueron evaluadas como x (no satisfactorias). Las muestras con la evaluación "O" pasaron la prueba.

[Resistencia a la fatiga térmica a de 200 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$]

Un ciclo de calentamiento de "impregnación a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ x $0,5$ minutos \rightarrow de calentamiento de hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de aproximadamente $3 \text{ }^\circ\text{C} / \text{seg}$. \rightarrow impregnación a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ x $0,5$ minutos \rightarrow enfriamiento a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de enfriamiento de aproximadamente $3 \text{ }^\circ\text{C} / \text{seg}$. Con una relación de restricción (relación de deformación transmitida a la expansión térmica) de un 20% fue repetido en cada muestra. Las muestras que presenta una duración de fatiga térmica de al menos 900 ciclos fueron evaluadas como O (satisfactorias); y las que presentan una duración de fatiga térmica de menos de 900 ciclos fueron evaluadas como x (no satisfactorias). Las muestras con la evaluación "O" pasaron la prueba

Los resultados se muestran en la Tabla 2.

55

Tabla 2

Grupo	No.	Acero	Fase Precipitación		Dureza a bajas temperaturas	Resistencia a la Fatiga térmica	
			Fase Cu	Fase Compuesto Nb		200 - 750 °C	200 - 900 °C
Muestras de la Invención	1	A	O	O	O	O	O
	2	B	O	O	O	O	O
	3	C	O	O	O	O	O
	4	D	O	O	O	O	O
	5	E	O	O	O	O	O
	6	F	O	O	O	O	O
	7	G	O	O	O	O	O
	8	H	O	O	O	O	O
	9	I	O	O	O	O	O
	10	J	O	O	O	O	O
	11	K	O	O	O	O	O
	12	L	O	O	O	O	O
Muestras Comparativas	13	M	O	O	O	x	O
	14	N	O	O	O	x	O
	15	O	O	O	O	Δ	O
	16	P	x	x	x	O	O
	17	Q	O	O	O	Δ	O
	18	R	O	O	O	Δ	O
	19	B	O	x	x	Δ	O

5 La tabla 2 confirma que las muestras de la invención, que presentan la composición química según se ha definido en la invención y que satisfacen la morfología de precipitación de la fase de Cu y de la fase de compuesto Nb, fueron mejoradas respecto tanto de la resistencia a la fatiga térmica bajo un estado de temperatura límite máxima (de 200 a 900 °C) como respecto de la resistencia a la fatiga térmica bajo el estado de temperatura límite máxima baja (de 200 a 750 °C), y presentaron una dureza a las bajas temperaturas satisfactoria.

10 Por oposición a estas muestras, en las muestras comparativas, Nos. 13 a 15 y 17 en las que el contenido de Nb era bajo y la cantidad de Nb efectiva [Nb] era también baja, la formación de la fase de compuesto Nb fina no fue satisfactoria a la temperatura límite baja de 750 °C y, por tanto, las muestras ofrecieron una resistencia a la fatiga térmica defectuosa de 200 a 750 °C. El No. 16 contenía Cu y Nb en exceso pero su resistencia a la fatiga térmica resultó mejorada aunque contuviera muchos granos de la fase de Cu tosca y granos de la fase de compuestos de Nb. Sin embargo, su dureza a las bajas temperaturas fue defectuosa. El No. 18 es un acero ordinario correspondiente a SUS444, en el que el contenido en Co era bajo pero el contenido en Mo era alto y, por tanto, su resistencia a la fatiga térmica a 200 a 900 °C era satisfactoria. Sin embargo, dado que la cantidad de Nb efectiva en este acero era baja, su resistencia a la fatiga térmica a 200 a 750 °C no resultó mejorada. El No. 19 es un acero que presenta la composición definida en la invención; sin embargo, en su recocido final la velocidad de enfriamiento dentro del intervalo de temperaturas para la precipitación de la fase de compuesto Nb fue lenta, y se formaron granos de la fase de compuesto Nb toscos. Como resultado de ello, en el siguiente proceso de calentamiento, los granos de la fase de compuesto Nb finos no pudieron ser suficientemente precipitados en este proceso y, por tanto, la resistencia a la fatiga térmica de 200 a 750 °C de esta muestra fue defectuosa. Además debido a la influencia de

los granos de la fase de compuesto Nb toscos en ella, la dureza a bajas temperaturas de la muestra fue también defectuosa.

REIVINDICACIONES

1.- Un acero inoxidable para miembros de conductos de gas de escape, el cual presenta una composición que comprende, en términos de % en masa, como mucho un 0,03% de C, como mucho un 1% de Si, como mucho un 1,5% de Mn, como mucho un 0,6% de Ni, de un 10 a un 20% de Cr, de más de un 0,5 a un 0,7% de Nb, de un 0,05 a un 0,3% de Ti, de más de un 1 a 2% de Cu, como mucho un 0,2% de V, como mucho un 0,03% de N, de un 0,0005 a un 0,02% de un B, y de manera opcional como mucho un 0,1% en masa de Al, también de manera opcional al menos uno de Mo, W, Zr y Co en una cantidad de cómo mucho un 4% en total, estando constituido el resto por Fe y por inevitables impurezas, y presentando un valor de [Nb] tal como se define por la fórmula (2) o (3) siguiente en función de su valor de [Ti] según se define por la fórmula (1) siguiente, incluyéndose dentro de un intervalo de 0,5 a 0,65 y que presenta una textura en la que la fase de Cu que presenta un diámetro mayor de al menos 0,5 μm es controlada para que sea una cantidad de cómo mucho 10 granos / 25 μm^2 y la fase de compuesto Nb que presenta un diámetro mayor de al menos 0,5 μm esté en una cantidad de cómo mucho 10 granos / 25 μm^2 :

$$[\text{Ti}] = \text{Ti} - 4 (\text{C} + \text{N}) \quad (1),$$

$$\text{cuando } [\text{Ti}] \geq 0, \quad [\text{Nb}] = \text{Nb} \quad (2),$$

$$15 \quad \text{cuando } [\text{Ti}] < 0, \quad [\text{Nb}] = \text{Nb} + 0,5 [\text{Ti}] \quad (3).$$

2.- El acero inoxidable para miembros de conductos de gas de escape de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fase Cu es una fase ϵ -Cu.

3.- El acero inoxidable para miembros de conductos de gas de escape de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto Nb comprende principalmente Fe_2Nb cuando no hay ningún Mo presente, y en general presenta una morfología de $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb})$ cuando Mo está presente.

4.- Un miembro de gas de escape de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el miembro de conducto de gas de escape es cualquiera de colectores de escape de automóviles, convertidores catalíticos, tubos delanteros y tubos centrales.