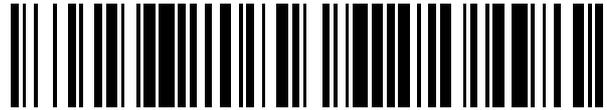


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 735**

51 Int. Cl.:

**C22C 38/22**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2012 E 12709281 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2678459**

54 Título: **Utilización de un acero al cromo con estructura martensítica e inclusiones de carburos**

30 Prioridad:

**24.02.2011 DE 102011012335  
23.05.2011 DE 102011102293**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.10.2015**

73 Titular/es:

**ZAPP PRECISION METALS GMBH (100.0%)  
Letmather Strasse 69  
58239 Schwerte, DE**

72 Inventor/es:

**KLOSS-ULITZKA, GISBERT;  
SCHNABEL, GÜNTER;  
PACHER, OSKAR y  
ZEITZ, VERA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 547 735 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**

Utilización de un acero al cromo con estructura martensítica e inclusiones de carburos

La invención se refiere a la utilización de un acero al cromo con estructura martensítica e inclusiones de carburos, así como a un procedimiento para el tratamiento térmico de tal acero.

5 Se conoce un gran número de aceros de este tipo, que según su composición son adecuados para un espectro de aplicación muy variado.

10 Al estado actual de la técnica, conocido a partir de la memoria de publicación alemana 10 20009 038 382, pertenece un acero inoxidable martensítico al cromo con 0,40 a 0,80% de carbono, 0,20 a 1,50% de silicio, 0,15 a 1,00% de níquel, 0,30 a 1,00% de manganeso, 0,015 a 0,035% de azufre, 16 a 18% de cromo, 1,25 a 1,50% de molibdeno, máximo 0,8% de wolframio, 0,04 a 0,08% de nitrógeno, 0,15 a 0,20% de vanadio, hasta 0,05% respectivamente de titanio y de niobio, 0,001 a 0,03% de aluminio, 0,02 a 0,5% de cobre, máximo 0,5% de cobalto y máximo 0,004% de boro, el resto hierro incluidas las impurezas condicionadas por la fusión. Este acero es adecuado como material resistente a la corrosión, particularmente a la corrosión por picaduras, para objetos sometidos a desgaste por rozamiento. Nada se conoce de una adecuación más amplia de la aleación, que sobrepase esta utilización específica, para aplicaciones más amplias, aun cuando la práctica conoce una serie de aleaciones de acero resistentes al desgaste.

20 Así, la memoria de la patente EE.UU. 3 990 892 describe un acero resistente al desgaste a altas temperaturas con 0,8 a 1,2% de carbono, 1,0 a 2,5% de silicio, 0,5 a 3,5% de níquel, 0,2 a 1,0% de manganeso, 15 a 25% de cromo, 0,3 a 3,5% de molibdeno, 0,5 a 3,5% de wolframio, hasta 0,3% de nitrógeno, hasta 0,5% de vanadio, hasta 0,3% de titanio, hasta 1,0% de niobio, hasta 0,5% de aluminio, hasta 1,0% de cobre, 0,3 a 5,0% de cobalto, resto hierro.

El documento DE 10 2004 051 629 da a conocer un acero al cromo inoxidable, martensítico, adecuado como material para la fabricación de cuchillos y elementos de cuchillería.

25 Por otro lado, la memoria de patente alemana 100 27 049 B4 describe igualmente un acero al cromo, martensítico, pero con 0,4 a 0,75% de carbono, hasta 0,7% de silicio, 0,2% de níquel, 0,4 a 1,6% de manganeso, 0,02 a 0,15% de azufre, 12 a 19% de cromo, 0,5 a 1,5% de molibdeno, hasta 1,5% de wolframio, hasta 0,1% de nitrógeno y 0,05 a 0,3% de vanadio, titanio y niobio solos o juntos, así como hasta 0,008% de boro. Este acero posee una buena mecanizabilidad, resistencia a la corrosión y baja conformabilidad plástica, así como resistencia al desgaste y a la abrasión; por lo tanto sin recubrimiento galvánico es adecuado para agujas industriales y permite particularmente una alta velocidad de costura.

30 Ante este estado actual de la técnica se encuentra como fundamento de la invención el problema de proponer un acero al cromo inoxidable, martensítico que, respectivamente cuya superficie, sea suficientemente estable en un determinado espectro de solicitaciones y que en razón a sus propiedades sea adecuado para una utilización de otro tipo, respectivamente especial.

La solución de este problema consiste en la utilización de un acero igualmente al cromo martensítico, con

35 0,50 a 0,78% de carbono  
 0,20 a 1,30% de silicio  
 0,15 a 0,80% de níquel  
 0,30 a 1,00% de manganeso  
 0,01 a 0,035% de azufre  
 40 16 a 18% de cromo  
 1,25 a 1,50% de molibdeno  
 0,001 a 0,8% de wolframio  
 0,04 a 0,08% de nitrógeno  
 0,15 a 0,20% de vanadio  
 45 0,001 a 0,04% de titanio  
 0,001 a 0,04% de niobio  
 0,001 a 0,03% de aluminio

0,02 a 0,5% cobre

0,001 a 0,04% de boro

resto hierro

5 incluidas las impurezas condicionadas por a la fusión, como material resistente a la contaminación o al agua de mar o también como material resistente al desgaste con bajo arrastre de material en la aplicación práctica para la industria alimentaria y de bebidas o también como material para instrumentos quirúrgicos tales como bisturís y cuchillas. Pero aparte de esto el acero al cromo propuesto también es adecuado como material para cuchillos de fileteado para la elaboración del pescado y para la industria alimentaria y la industria de condimentos así como para la fabricación de agujas industriales.

10 En este caso tiene particular importancia para la resistencia al desgaste, que el acero sea resistente tanto al desgaste en seco como al desgaste en mojado. Por ello el acero es especialmente adecuado allí donde no sea posible el empleo de un agente lubricante contaminante, como por ejemplo en la industria alimentaria y de bebidas, así como en contacto con agua. Por ello, en particular medida como consecuencia de su elevada resistencia a la corrosión en mojado, el acero es adecuado para una aplicación. Pero también pierde comparativamente menos material en presencia de medios corrosivos y en consecuencia solo libera una baja cantidad de componentes tóxicos del acero tales como el níquel.

20 Debido a su elevada resistencia, respectivamente a su extremadamente baja tasa de liberación de sustancias alergénicas tales como la acción tóxica del níquel, en el caso de una sollicitación por desgaste, el acero al cromo propuesto es también particularmente adecuado para una utilización en el campo de la cirugía y como material para enganches de ortodoncia. Aquí, el material tiene un significado especial, porque en la mayoría de los casos hay varias variables que actuando conjuntamente disminuyen por desgaste la capacidad funcional de las puntas y cuchillas de los instrumentos. Por ejemplo este es el caso, como consecuencia de la interacción entre el material a elaborar y la influencia ejercida por otros materiales, por ejemplo por abrasión, así como por herramientas de elaboración o mecanización por la influencia de las condiciones de trabajo, por ejemplo en máquinas de funcionamiento rápido por presión y temperatura.

30 La consecuencia de esto es un arranque de material, que como desgaste perjudica la vida útil de elementos funcionales de las máquinas, como hojas de cuchillos, agujas y elementos guía de hilos montados estática o dinámicamente. Además, un arranque de material por desgaste de este tipo puede llevar consigo una contaminación nociva para los tejidos biológicos o, en contacto con alimentos, a la aparición de alergias. De este modo, por ejemplo el níquel y el cobalto se comportan como alérgenos tóxicos, lo que en cuanto a las consecuencias para la salud de la interacción entre el metal y los tejidos biológicos está unido a un considerable riesgo para la salud.

35 Así es como en la industria alimentaria y de bebidas se presentan con frecuencia problemas toxicológicos por iones metálicos, como consecuencia del desgaste corrosivo en la elaboración del pescado, por ejemplo con máquinas de filetear y cuchillos de desespinado, en presencia de agua de mar, así como en la fabricación de tejidos tales como vendajes o piezas de vestimenta. Otro campo de problemas por daños para la salud inducidos por iones metálicos son los instrumentos médicos. Aquí juega un papel importante la corrosión por picaduras en atmósfera húmeda, respectivamente en contacto con material biológico. En este caso se trata por una parte de una disolución local del metal unida a una superficie porosa del metal y de una contaminación generadora de, por ejemplo alergias, en particular por metales pesados perjudiciales para la salud.

40 Los aceros al cromo-níquel resistentes a los ácidos y a la oxidación destacan en general por una baja liberación de níquel, ya que su superficie está protegida por una capa cobertora de pasivación que se forma al principio. Los aceros poseen un contenido de carbono bajo y son por ello fácilmente conformables, pero no se pueden templar. No son por tanto adecuados como material, por ejemplo para cuchillos, cuchillas y agujas. Estos necesitan aceros martensíticos con, en comparación con los aceros austeníticos al cromo-níquel, mayor contenido de carbono y formadores de carburos como, por ejemplo, titanio, vanadio y wolframio. En estos aceros con la ayuda de un tratamiento térmico se puede alcanzar una elevada dureza. Sin embargo tienen la desventaja de que estos aceros no son resistentes a las soluciones salinas y por ello están sometidos a una corrosión por picaduras. Mientras solo se trate de una elaboración en seco no se producen problemas de corrosión, por ejemplo en herramientas de corte o de embutido. Sin embargo, esto es diferente en presencia de una atmósfera que contiene sal, respectivamente en agua que contiene sal, con tejidos biológicos y complejas reacciones químicas, que pueden dar lugar a una fuerte corrosión por picaduras.

55 El contacto con una atmósfera que contiene sal es perjudicial en doble sentido, porque la corrosión por picaduras disminuye la capacidad funcional de, por ejemplo, cuchillos, filos, cuchillas, agujas o también brocas y de esta manera conduce a superficies porosas por disolución de material y formación de agujeros. Además, con la liberación de iones metálicos también se favorece, respectivamente se acentúa, la aparición de alergias. A esto se añade, particularmente en el sector alimentario, la alta, respectivamente creciente, concentración de metales pesados en la zona líquida.

Por otra parte, en la estructura del acero se produce la formación de carburos de cromo, lo cual va unido naturalmente a un empobrecimiento local del cromo disuelto en la estructura. El material está entonces en mayor peligro de corrosión por picaduras en el ámbito de las zonas empobrecidas próximas a la superficie, tal como lo deja claro la representación esquemática en la fig. 1. En este caso se encuentran en la matriz resistente a la corrosión 1 carburos de cromo 2, de grano grueso, que están rodeados de una zona empobrecida en cromo 3 y, como consecuencia de una corrosión por picaduras, se produce un desprendimiento del metal, respectivamente a corrosión por picaduras en la zona 4. A esto se une que, particularmente en la zona de carburos de grano grueso, elevadas tensiones superficiales y de cizalladura perjudican la resistencia a la corrosión.

Además, el acero posee una tasa de liberación baja, la cual es al menos tan buena como la del conocido material para implantes Ti-50at%Ni con la misma cantidad de átomos de titanio y de níquel (Xiao-Xiang, Journal of Materials Science Letters, 17 (1998), 375/376). Por tanto el acero, como material resistente a la contaminación, de bajo desgaste y resistente al agua de mar, es adecuado para la industria alimentaria y bebidas, así como material para instrumentos quirúrgicos tales como bisturís y cuchillas, pero también para la fabricación de cuchillos de filetear para la elaboración del pescado.

Además, ensayos e investigaciones más exactas han dado como resultado, que la corrosión por picaduras es particularmente crítica por encima de un tamaño de grano de los carburos de unas 15 µm. Esto vale particularmente para zonas con elevadas tensiones de superficies límite y de cizalladura. Estas se forman preferentemente entre los carburos gruesos y las zonas empobrecidas en cromo que los rodean con sus posiciones de red vacías, en las cuales, como consecuencia del empobrecimiento en cromo, no se encuentran átomos de cromo. Esto produce dislocaciones y vacantes en la red, con tensiones locales como causa de la corrosión por picaduras en soluciones acuosas; con el tiempo ésta deja libres los carburos cercanos a la superficie, hasta que se desprenden, lo que lleva en el caso de los filos a un fuerte desgaste y por último a su inutilidad.

El diagrama de la fig. 2 muestra el riesgo de una corrosión por picaduras próxima a la superficie, con ayuda de la distribución de frecuencias en función del tamaño de grano de los carburos. En ella la curva de trazo continuo representa el acero del ensayo 4 de la tabla II, la zona rayada con la línea de puntos la zona crítica de corrosión desde el punto de vista del tamaño de grano y la línea a punto y raya la distribución del tamaño de grano del acero de comparación 6 en el ensayo 10 con un tamaño de grano medio de 16 µm y un tamaño de grano máximo de 32 µm (tabla II). El curso de la curva de campana en trazo continuo en el diagrama de la fig. 2 muestra la importancia del tamaño de grano máximo de los carburos en cuanto a la minimización de la corrosión por picaduras y del empobrecimiento en cromo unido a ello en una zona de la superficie. Del curso de la línea de la izquierda de la figura 2 se desprende que en el caso del acero del ensayo 4 la mayor parte de los carburos, correspondiente al punto de culminación de la curva de campana a la izquierda, posee un tamaño de partícula inferior a 10 µm. Al mismo tiempo el curso de la curva deja claro, que la proporción de carburos con un tamaño de partícula de 15 µm es extremadamente baja; ésta se encuentra por debajo del 2%.

Por el contrario, el máximo de frecuencia del acero de comparación 6 en el ensayo 10 (tabla II) se encuentra en 15 µm y solo a partir de carburos con un tamaño de grano de 38 µm a 40 µm se da una frecuencia menor, como la que posee el acero del ensayo 4 para 15 µm. Por tanto el acero de comparación 6, debido a sus gruesos carburos, es esencialmente más sensible a las picaduras. La zona rayada en el diagrama de la fig. 2 deja claro, que los carburos gruesos del tamaño de 20 a 30 µm y superior ya son críticos para una frecuencia relativamente menor y con 15 µm. Por el contrario, la curva de frecuencias de la izquierda para el acero del ensayo 4 se encuentra alejada de la zona crítica rayada, lo que demuestra su resistencia a la corrosión y deja claro que solo se libera extremadamente poco níquel.

En este caso es determinante por una parte la composición del acero y la posibilidad de suprimir en gran medida la formación de carburos de cromo gruesos en el transcurso de un tratamiento térmico preferentemente en varias etapas, seguido en cada caso de una transformación de fases y de una conformación en frío. En este caso, la invención utiliza el conocimiento de que en la estructura austenítica los carburos y carbonitruros poseen, tanto diferente solubilidad, como también diferentes coeficientes de difusión, que aprovecha el recocido en varias etapas en combinación con la transformación de fases en el recocido y una conformación en frío, para ajustar la proporción de carburos de cromo con un tamaño por debajo de 15 µm en al menos 98%.

La invención utiliza el conocimiento de la importancia de la distribución del tamaño de grano para la corrosión por picaduras, para influir sobre ella, de manera que reduce los carburos más gruesos con un tamaño de grano por encima de 15 a 35 µm y más, y aumenta al mismo tiempo la proporción de carburos de grano pequeño con solo estrechas zonas de empobrecimiento en cromo.

La influencia sobre la distribución del tamaño de grano se lleva a cabo con ayuda de un tratamiento térmico en varias etapas, preferentemente en al menos tres etapas, con temperaturas de recocido disminuyendo escalonadamente y una conformación en caliente entre respectivamente cada dos tratamientos de recocido, así como un templado final y preferentemente un revenido final. La duración del recocido y la temperatura de recocido pueden ser en la primera etapa de recocido 18 a 24 horas a 1.100 a 1.250°C y en la segunda etapa 0,5 a 2 horas a una temperatura de 1.000 a 1.100°C. En el caso de una eventual tercera etapa de recocido la duración del recocido debería ser 0,5 a 1 hora y la temperatura de recocido 720 a 780°C. A esto puede seguir un templado de 10 a 20 min.

a 1.000 a 1.080°C, eventualmente con un precalentamiento de 15 a 35 minutos a 300 a 600°C, seguido a continuación de un revenido facultativo de una a cuatro horas a 100 a 500°C.

5 La duración del recocido dentro de los intervalos de tiempo antes mencionados se rige naturalmente por la cantidad de material a recocer y/o de la sección del material a recocer. Porque el tiempo de recocido debe garantizar en cada caso, que el material a recocer esté completamente caliente, para garantizar una estructura homogénea.

10 Las transformaciones de la estructura unidas al recocido por etapas provocan, en asociación con la correspondiente conformación entre cada dos etapas de recocido, que ya en la primera etapa de recocido los carburos finos precipitados se disuelvan casi completamente y que el volumen de los carburos gruesos se reduzca en cada caso aproximadamente 20 a 40%. En este caso el contenido de nitrógeno del acero tiene importancia en cuanto que para altos contenidos de nitrógeno de, por ejemplo, por encima de 0,08 a 0,1% forma carbonitruros difíciles de disolver, los cuales solo se disuelven en el recocido en una pequeña porción de su volumen y también en las demás etapas de recocido permanecen como carbonitruros gruesos.

15 Esto se muestra en el diagrama de la fig. 3 con la dependencia del tamaño de grano de los carburos del contenido de carbono del acero, con la ayuda de dos curvas para una muestra con un contenido de nitrógeno conforme a la invención de máximo 0,08% y de una curva de comparación para un acero no incluido en la invención, con más de 0,08% de nitrógeno para contenidos de carbono de 0,50 a 0,78%

20 En la representación de la fig. 3 los círculos y triángulos llenos se refieren a los máximos tamaños de grano de los carburos, es decir KG Max. según la tabla II. Aquí aparece clara la influencia negativa de mayores contenidos de nitrógeno por encima de 0,08%. Los círculos y triángulos vacíos se refieren por el contrario al tamaño de grano con la mayor frecuencia, que en la tabla II está indicada como KG medio. Las dos líneas se refieren al aumento del tamaño de grano (KG medio en la tabla II). Éstas muestran que en el caso de los aceros de comparación 5 a 8, con creciente contenido de carbono el tamaño de grano máximo se desvía siempre más hacia arriba de la línea del tamaño de grano medio, que en sí ya se encuentra alta. Esto es una señal de un crecimiento muy fuerte del grano.

25 En detalle, el recocido provoca que en la primera etapa de recocido se forme en primer lugar una estructura austenítica, que al enfriarse y en la conformación subsiguiente, se transforma en una estructura mixta de austenita y martensita con un contenido relativamente alto de austenita residual. Esta estructura mixta se caracteriza ya por propiedades más favorables del material, porque en la estructura mixta se produce la precipitación de carburos, por ejemplo carburos de cromo, así como la formación de zonas empobrecidas en cromo, que sin embargo tienen la ventaja de una distribución más fina.

30 Las etapas de recocido que siguen, respectivamente a menor temperatura de recocido, con respectivamente una conformación intermedia, provocan una reducción volumétrica de las zonas empobrecidas en cromo, ya más pequeñas, procedentes de la respectiva etapa de recocido precedente. Esto tiene lugar de modo que en las conformaciones intermedias las zonas empobrecidas en cromo se destruyen y diluyen, como consecuencia de los procesos de fluencia y deslizamiento que se producen en el acero. En la respectiva etapa de recocido a menor temperatura esto va unido a una destrucción de las zonas empobrecidas en cromo en el transcurso de una difusión, sin que se produzca un crecimiento digno de mención de los carburos.

35 En lo que respecta a la composición del acero, el carbono favorece así la formación de austenita y reacciona con cromo, titanio, vanadio niobio y wolframio.

40 En este caso, se forman carburos, con la desventaja de una disminución de la resistencia a la corrosión y la ventaja de un sensible aumento de la dureza. Además con creciente contenido de carbono aumenta la resistencia, acompañada de un incremento de la templabilidad. Sin embargo, como al aumentar el contenido de carbono solo se pueden controlar con dificultad las segregaciones y las aglomeraciones de carburos, el contenido de carbono es como máximo 0,78%.

45 El silicio estabiliza la ferrita y fija en el acero incluso las trazas de oxígeno; el acero contiene por tanto como mínimo 0,2% de silicio, pero para evitar fases intermetálicas con otros elementos, como máximo 1,0%.

El níquel junto con el hierro es ferromagnético y aumenta por tanto el campo del hierro gamma; además estabiliza la austenita a costa de la ferrita. Además el níquel estabiliza la transformación martensítica, puesto que el acero contiene al menos 0,15% de níquel, pero no más de 1,0%, porque contenidos más altos de níquel estabilizan demasiado la austenita.

50 El acero contiene 0,3 a 1,0% de manganeso, el cual que como el níquel estabiliza la estructura austenítica y de este modo es corresponsable de una formación homogénea de la fase martensítica.

El azufre no es una impureza sino que es obligatoriamente necesario para formar sulfuros, los cuales no obstante fomentan la corrosión por efecto de soluciones acuosas salinas. Por lo tanto el acero contiene al menos 0,01% y máximo 0,035%.

El cromo para un contenido mínimo del 16% ciertamente proporciona a los aceros la necesaria resistencia a la corrosión. Sin embargo, también se forman con el carbono carburos de cromo que aumentan la dureza y la resistencia al desgaste del acero. Sin embargo es una desventaja la formación de carburos de cromo, que lleva consigo una merma de cromo por una parte y en consecuencia el riesgo de una disminución de la resistencia a la corrosión, junto con un empobrecimiento en cromo en la zona de los carburos y con ello una disminución de la resistencia a la corrosión en soluciones acuosas salinas. Unido a ello está una disolución de los carburos hasta su desprendimiento en una zona de la superficie, como causa de la extremadamente desventajosa corrosión por picaduras. Como además el cromo es un formador de ferrita, estabiliza una estructura ferrítica, por lo cual el contenido de cromo solo supone 16 a 18%, para garantizar una estructura templable, martensítica, para cuchillos, brocas para huesos y agujas industriales.

El molibdeno disminuye la velocidad de enfriamiento crítica y forma junto con el carbono carburos importantes para los aceros para cortes. Aparte de esto, el molibdeno en presencia del cromo mejora la resistencia a la corrosión. Debido a su elevado peso atómico la difusión en cuerpo sólido del molibdeno es relativamente baja, lo cual empeora la solubilidad de los carburos mixtos. Por lo tanto, el contenido de molibdeno supone para un contenido mínimo de 1,25%, un máximo de 1,50%.

El wolframio actúa igualmente estabilizando la ferrita y fomenta la dureza en el transcurso de una formación de carburos mixtos. Sin embargo, con contenidos superiores a 0,8% dificulta la conformación.

El nitrógeno forma con cromo, titanio, vanadio y aluminio nitruros duros y en presencia de, carbono, respectivamente de carburos, se incorpora a la red cristalina de los carburos, de modo que se forman carbonitruros, que expanden la red cristalina, lo cual conduce a tensiones internas y a un incremento de la dureza. Pero como el nitrógeno empeora la solubilidad de los precipitados de carburos, respectivamente carbonitruros, un recocido de disolución para disminuir la proporción de carburos gruesos pierde ligeramente efectividad. El contenido de nitrógeno supone por tanto para un límite inferior de 0,04%, por debajo del cual con costes más altos el nitrógeno no trae consigo ninguna mejora esencial, máximo de 0,08%. Preferentemente se acoplan entre sí los contenidos de nitrógeno y carbono, decisivos para el tamaño de grano de los carburos, respectivamente de los carbonitruros, según la ecuación

$$(\%N) = 0,1 (\%C)^2 + 0,02$$

En el caso del titanio y del niobio se trata de fuertes agentes desoxidantes que forman óxidos, carburos y nitruros estables con mayor dureza y baja solubilidad en el hierro. Además, los compuestos, respectivamente segregaciones, mencionadas de titanio y niobio en la estructura apenas se pueden disolver en el recocido; por ello, en una estructura sobresaturada ejercen como gérmenes para los precipitados. Por ello, el contenido máximo de titanio y/o niobio es 0,04%, para un contenido mínimo facultativo de 0,001%.

Aluminio es uno de los agentes desoxidantes más efectivos, que además forma con el oxígeno segregaciones de  $Al_2O_3$  extremadamente estables, así como también nitruro de aluminio según el contenido de nitrógeno. El contenido de aluminio supone por ello 0,001 a 0,03%.

Cobre sirve para el endurecimiento del acero y mejora así su campo de aplicación en el marco de un contenido de cobre de 0,02 a 0,05%. En particular, el cobre favorece la precipitación de carburos más finos con un tamaño de grano inferior a 2  $\mu m$ , porque el átomo de cobre relativamente grande, a temperaturas relativamente bajas en el estado sólido del acero hace sitio para el carbono en la red cristalina del hierro y proporciona así una de las premisas para la formación de los carburos más finos, mientras el cobre se asocia con otros átomos igualmente grandes, lo que en conjunto va unido a un aumento de la dureza. Sin embargo, en el caso de contenidos de cobre más altos hay que contar con el peligro de la formación de clusters de cobre, que actúan desfavorablemente sobre la tenacidad.

El boro en baja concentración aumenta la resistencia y forma con otros componentes del acero tales como titanio, vanadio y molibdeno precipitados de boruros muy finamente distribuidos, pero en contenidos más elevados actúa también fragilizándolo. Por tanto el contenido de boro supone como máximo 0,04% para un contenido mínimo de preferentemente 0,0001%.

El acero es adecuado en particular para hojas de cuchillos, agujas de coser y de tejer, brocas quirúrgicas, cuchillas e instrumentos, así como para cuchillos para filetear y desespinar, cuchillas raspadoras (coater-blades), sierras para carne, válvulas de lámina, placas de filtros decapadas fotoeléctricamente, elementos de corte para máquinas de afeitar eléctricas y extrusoras.

#### Ensayos

La composición química de los aceros para los ensayos se encuentra en la tabla I.

Los aceros de la tabla I se fundieron en un horno de media frecuencia bajo gas protector, se colaron en una coquilla ovalada y después de enfriar a temperatura ambiente se esmerilaron a barras cilíndricas. Éstas se recocieron bajo gas protector para disolver lo más ampliamente posible los carburos en el intervalo de temperaturas T1, en casos aislados también por razones comparativas a temperaturas más bajas y se enfriaron rápidamente. A continuación se

## ES 2 547 735 T3

forjaron a barras cilíndricas alargadas de un diámetro de aproximadamente 20 mm y se tornearon con cuchillas de metal duro. Estas barras se emplearon respectivamente para ensayos de recocido y de conformación, así como para ensayos de estructura, corrosión y desgaste.

**Tabla I**

Acero	% de C	% de N	% de Cr	% de Ni	% de Mn	% de Mo	% de Cu %	% de V	% de S
1	0,49	0,05	16,57	0,37	0,45	1,30	0,202	0,15	0,010
2	0,56	0,07	17,30	0,82	0,55	1,40	0,230	0,19	0,013
3	0,75	0,05	17,82	0,21	0,32	1,28	0,450	0,16	0,018
4	0,76	0,05	16,15	0,90	0,85	1,35	0,320	0,18	0,015
5	0,75	0,15	16,50	0,90	0,50	2,25	0,015	0,28	0,005
6	0,80	0,18	18,50	2,05	0,62	1,90	0,023	0,08	0,008
7	0,42	0,12	15,40	1,52	0,55	1,32	0,730	0,10	0,012
8	0,51	0,20	17,20	1,80	0,71	0,60	0,035	0,10	0,010

- 5 Para evaluar las propiedades del material, en primer lugar se preparó a partir de las barras de las aleaciones de ensayo en cada caso un alambre laminado con un diámetro de aproximadamente 5 mm y este alambre laminado, en varias etapas, con en cada caso un recocido intermedio a las temperaturas T2 y T3 reflejadas en la tabla II, se estiró a un alambre con un diámetro de 0,5 mm, a continuación se templaron tres veces y por último se templaron y revinieron. Los tamaños de grano de los carburos se determinaron microscópicamente y están reseñados en la tabla II. Además, para la evaluación de la calidad, longitudes de muestras de alambre de 80 mm se doblaron tres veces a 90° en un ensayo de doblado y redoblado y se volvieron a doblar, después se evaluaron en cuanto a la tendencia a la rotura, así como a la formación de bucles como consecuencia de un endurecimiento local por causa del doblado, con los resultados reflejados en la Tabla II.

Tabla II

Ensayo	Acero	Recocidos			T temple	T revenido	KG medio $\mu\text{m}$	KG máximo $\mu\text{m}$	Desgaste mg		K	Estirado alambre $\phi$ 0,5 mm	Ensayo de doblado
		T1	T2	T3					mojado	seco			
1	1	1050	980	760	1040	480	3	6	5	5	0,75	bueno (3)	
2	1	1050	960	720	1040	420	1,5	5,5	6	5,5	0,72	bueno (3)	
3	2	1050	960	740	1080	300	2,5	5,5	4,5	4,5	0,73	bueno (3)	
4	3	1050	960	780	1080	400	3,5	7	4	3,9	0,76	bueno (3)	
5	3	1080	960	760	1060	200	2,5	5,5	4	4	0,71	bueno (3)	
6	4	1080	1000	780	1080	260	3	6	4	4	0,74	bueno (3)	
7	4	1100	1000	780	1080	280	2	5,5	4,5	5	0,72	bueno (3)	
8	5	870	940	700	1020	320	16	25	10	4	1,30	rotura (1)	
9	6	800	1030	750	1050	340	18	38	14	3,5	1,60	-	
10	6	1080	960	720	1080	300	16	32	13	4	1,30	-	
11	6	1080	960	760	1030	380	14	25	11	4	1,29	-	
12	6	1080	960	720	1080	300	15	35	13	4	1,40	-	
13	7	1050	960	760	1050	290	9	15	11	4	1,14	bucle (3)	
14	7	850	960	720	1050	400	10	16	9	5,5	1,14	bucle (2)	
15	8	800	980	760	1050	350	16	20'	12	5	1,26	rotura (3)	
T1	1050 ... 1150	()			número de ensayos de doblado								
T2	960 ... 1040				bueno (3) después de 3 doblados bien								
T3	720 ... 780				rotura (1) rotura después de 1 doblado								
Bucle (2)					formación de bucle después de 2 doblados								

Para juzgar la resistencia a la corrosión por picaduras, respectivamente la tasa de liberación de níquel, se compararon las muestras con una aleación de NiTi Shape Memory, como se emplea también en el caso de los implantados médicos. Para ello, en un primer paso se prepararon muestras del mismo tamaño de 4 cm y se colocaron respectivamente en 50 ml de un electrolito de una solución acuosa de 4 % de NaCl, 0,5% de ácido láctico y 1% de urea.

Las muestras, así como una muestra para comparación del material Ti-50At%Ni, se dejaron en este electrolito durante 190 horas. Después se determinó por medio de ASS (absorción atómica) la disolución de material producida por corrosión, respectivamente el contenido de níquel transferido al electrolito por la corrosión, y se calculó la tasa de liberación K según la relación

**concentración de Ni en la solución de muestras de ensayo**

**K=**

**concentración de Ni en la solución de muestras comparativas**

con los resultados de la tabla II. Una comparación de los datos muestra, que las tasas de liberación en los ensayos 1 a 7 se encuentran muy marcadamente por debajo de las de los valores de los aceros de comparación en los ensayos 8 a 15, lo cual deja clara la diferencia esencial en la estabilidad frente a la disolución.

Como magnitud para la evaluación de la resistencia al desgaste, respectivamente de la estabilidad frente al desgaste, sirvió el arranque de material en un ensayo de desgaste. Para ello se usaron muestras cilíndricas con un diámetro de 5 mm montadas en un dispositivo de desgaste y oprimidas bajo una presión de 5 N contra un disco de esmerilado QUE GIRABA lentamente a una velocidad de 10 revoluciones por minuto.. Las muestras se ensayaron en estos casos tanto con contacto en seco como bajo lavado con agua salada como electrolito, para abarcar también la influencia de la corrosión en la resistencia al desgaste. Como electrolito sirvió una solución de sal como la que también se utilizó para las tasas de liberación de níquel.

Los resultados de los ensayos 1 a 7 según los datos de la tabla II muestran sin excepción, que sus aceros presentan un valor  $K < 1$ , lo que indica que la corrosión por picaduras, respectivamente la tasa de liberación de níquel, es menor que en el caso de la aleación de comparación de NiTi. Por el contrario, los aceros de comparación 5 a 8 con un valor  $K > 1$  presentan una tendencia a la corrosión por picaduras claramente mayor y a la liberación de níquel que los aceros 1 a 4. Esto hay que atribuirlo a que en el caso de los pequeños carburos 1 a 4, también se forman únicamente pequeñas zonas de empobrecimiento en cromo, que por difusión se pueden reducir fácilmente. El efecto desfavorable de los carburos gruesos (fig. 1), con esas amplias zonas de empobrecimiento en cromo que los envuelven y las tensiones internas, es apreciable particularmente en los valores K de los ensayos 8 a 9 y en el "resultado del desgaste en mojado". Así todos los aceros (1 a 8; ensayos 1 a 15) en condiciones secas muestran un comportamiento al desgaste bueno y favorable. Sin embargo en el caso de que al mismo tiempo actúe una solución salina, respectivamente de un electrolito, solamente han dado buenos resultados las variantes de grano fino (1 a 4), lo que indica una corrosión menor que es apoyada por un valor  $K < 1$ . Por el contrario, en el caso de aceros con carburos gruesos se producen las reacciones de corrosión y desprendimientos, así como liberaciones de material (fig. 1), que caracteriza un elevado valor de K (por ejemplo ensayos 9, 10, 11).

Por lo tanto, los ensayos muestran, que para evitar en gran medida una corrosión por picaduras y una tasa de liberación de níquel, es ventajoso un bajo contenido de nitrógeno. Esto se aprecia en particular en una comparación de los aceros 3 y 5 (ensayos nº 4, 5 con 8), que para los mismos contenidos de carbono poseen un contenido de nitrógeno distinto. La ventaja del bajo contenido de nitrógeno de 0,04 a 0,08 consiste en que no se forman carbonitruros, lo que asegura una buena solubilidad de los carburos primarios en el recocido. Por esto, en el caso del tratamiento térmico conforme a la invención (fig. 4), se alcanza un tamaño de grano de los carburos bajo, una buena resistencia a la corrosión, así como una buena tasa de liberación de níquel.

De esencial significado es disminuir el contenido de nitrógeno, para mejorar la solubilidad de los carburos y evitar la formación de carbonitruros difíciles de disolver, es decir la introducción de nitrógeno en los carburos. También es esencial que en la fabricación de elementos funcionales y de partes idóneas para recibir estructura, con una combinación de al menos dos, preferentemente tres (o más) tratamientos de recocido a temperaturas descendentes, con respectivamente una conformación después de un temple y revenido final, se consigue una mejora de las propiedades del material, como como lo confirman los datos de la tabla II junto con el diagrama de la fig. 4.

**REIVINDICACIONES**

1. Utilización de un acero martensítico al cromo con  
 0,50 a 0,78% de carbono  
 0,20 a 1,30% de silicio
- 5 0,15 a 0,80% de níquel  
 0,30 a 1,00% de manganeso  
 0,01 a 0,035% de azufre  
 16 a 18% de cromo  
 1,25 a 1,50% de molibdeno
- 10 0,001 a 0,8% de wolframio  
 0,04 a 0,08% de nitrógeno  
 0,15 a 0,20% de vanadio  
 0,001 a 0,04% de titanio  
 0,001 a 0,04% de niobio
- 15 0,001 a 0,03% de aluminio  
 0,02 a 0,05% de cobre  
 0,001 a 0,04% de boro  
 Resto hierro
- 20 incluidas las impurezas condicionadas por la fusión, como material resistente a la contaminación o al agua de mar o también como material de bajo desgaste para la industria alimentaria y de bebidas, para instrumentos quirúrgicos tales como bisturís y cuchillas, como material para la fabricación de cuchillos de fileteado para la elaboración del pescado y para la industria alimentaria y de bebidas, así como para fabricar agujas industriales.
2. Utilización de un acero según la reivindicación 1, pero cuyos contenidos de nitrógeno y carbono satisfacen la condición
- 25  $(\%N)=0,1 (\%C)^2 +0,02$
3. Procedimiento para el tratamiento térmico de un acero martensítico con  
 0,50 a 0,78% de carbono  
 0,20 a 1,30% de silicio  
 0,15 a 0,80% de níquel
- 30 0,30 a 1,00% de manganeso  
 0,01 a 0,035% de azufre  
 16 a 18% de cromo  
 1,25 a 1,50% de molibdeno  
 0,001 a 0,8 de wolframio
- 35 0,04 a 0,08% de nitrógeno  
 0,15 a 0,20% de vanadio  
 0,001 a 0,04% de titanio  
 0,001 a 0,04% de niobio

## ES 2 547 735 T3

0,001 a 0,03% de aluminio

0,02 a 0,05% de cobre

0,001 a 0,04% de boro

resto hierro

- 5 incluidas las impurezas propias de la fusión, **caracterizado por** un recocido en varias etapas cada una con un enfriamiento y una conformación en frío entre las etapas de recocido, así como un temple final.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** la duración del recocido y la temperatura de recocido (T) son en la primera etapa 18 a 24 horas a 1100 a 1250°C y en la segunda etapa 0,5 a 2 horas a una temperatura de 1000 a 1100°C.
- 10 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** la duración del recocido en una tercera etapa es de 0,5 a 1 hora y la temperatura de recocido es de 720 a 780°C
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado por** un temple a 1000 a 1080°C con una duración de 10 a 20 minutos.
- 15 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado por** un precalentamiento de 15 a 35 minutos a 300°C hasta 600°C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7 **caracterizado por** al menos un solo revenido final de una a cuatro horas a 100 a 500°C.

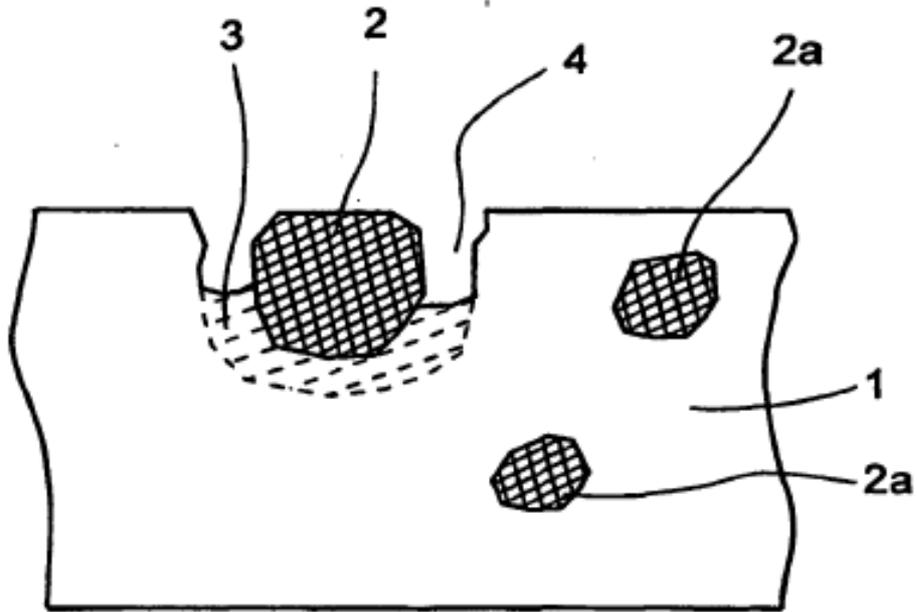


Fig. 1

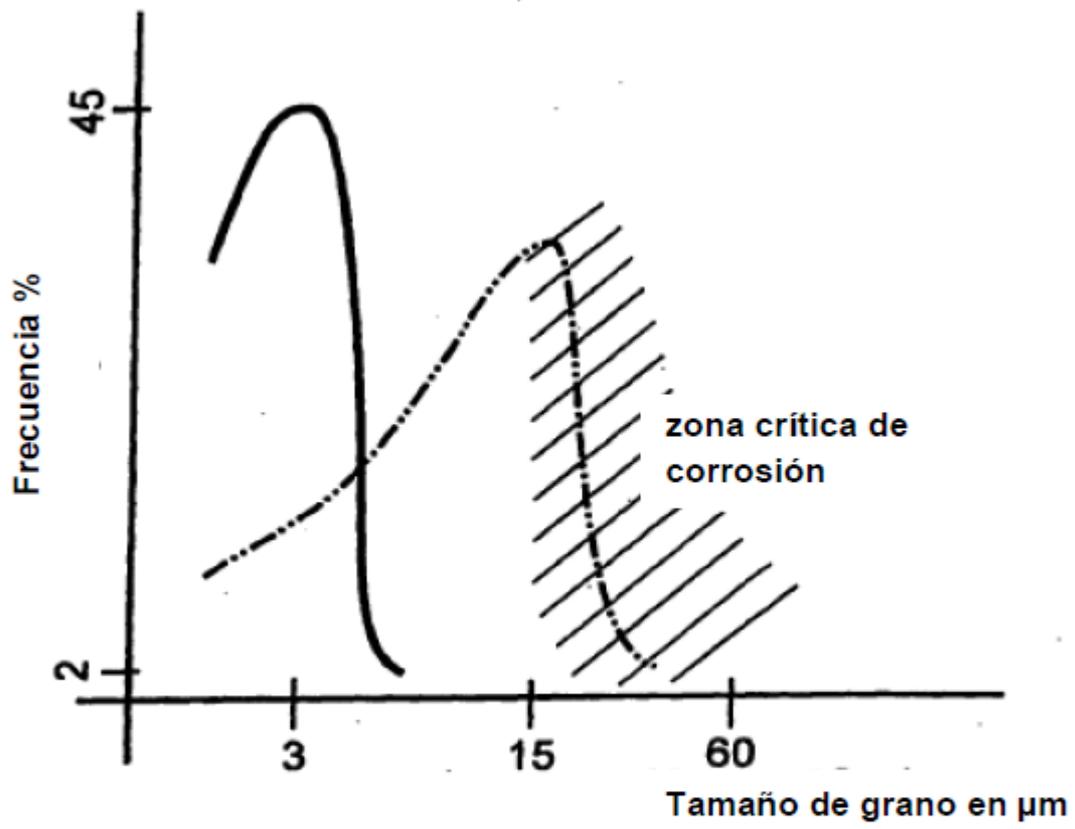


Fig. 2

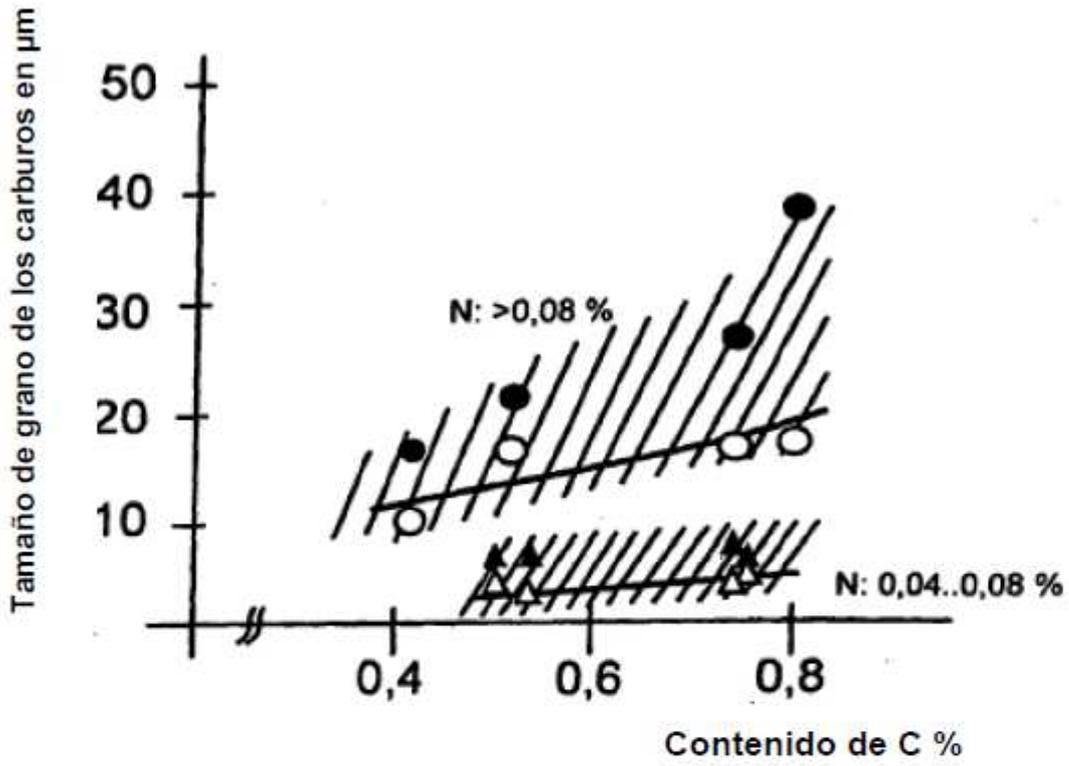


Fig. 3

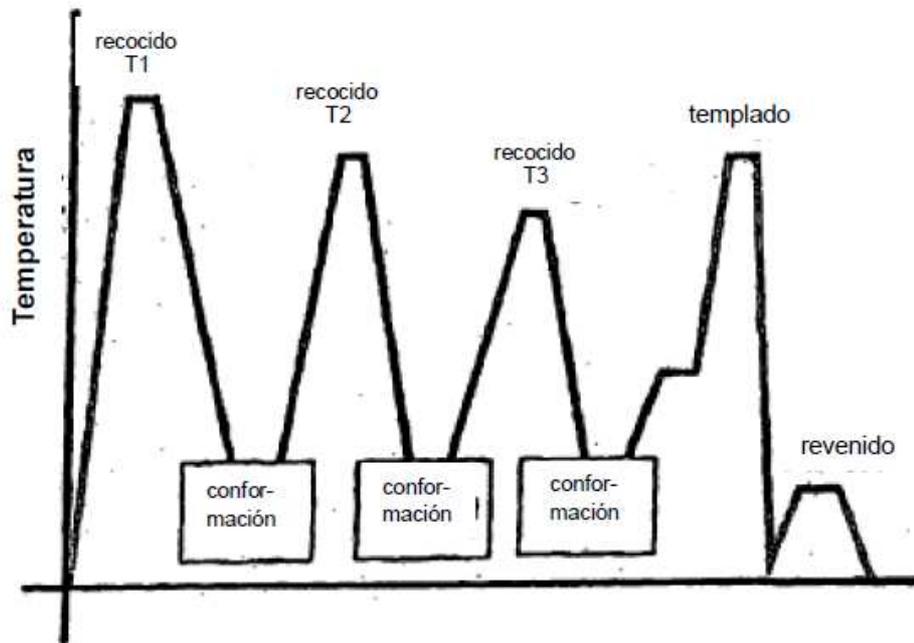


Fig. 4

	Temperatura de recocido (°C)	Duración del recocido	Advertencia
T1	1100 a 1250	18 a 24 horas	1 <sup>er</sup> recocido
T2	1000 a 1100	0,5 a 2 horas	2 <sup>o</sup> recocido
T3	720 a 780	0,5 a 1 hora	3 <sup>er</sup> recocido
	1000 a 1080	10 a 20 horas	templado, eventualmente con precalentamiento a 300 hasta 600°C durante 15 a 35 minutos
	100 a 500	1 a 4 horas	revenido (1 a 3 veces)