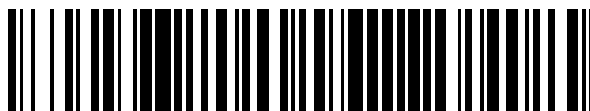


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 227**

51 Int. Cl.:

C22C 38/42 (2006.01)

C22C 38/44 (2006.01)

C22C 38/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009** **E 09832995 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015** **EP 2358918**

54 Título: **Acero inoxidable ferrítico-austenítico**

30 Prioridad:

19.12.2008 FI 20080666

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

11.02.2016

73 Titular/es:

**OUTOKUMPU, OYJ (100.0%)
Riihitontuntie 7
02200 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**SAMUELSSON, PETER;
LILLE, SIMON;
ANDERSSON, JAN-OLOF;
LILJAS, MATS;
SCHEDIN, ERIK y
JOHANSSON, PELLE**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 559 227 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-austenítico.

La presente invención se refiere a un acero inoxidable ferrítico-austenítico dúplex, en el que el nivel de ferrita en la microestructura del acero es del 35-65% en volumen, preferentemente el 40-60% en volumen y es económico de fabricar y tiene una buena conformabilidad en caliente sin agrietamiento en los bordes en laminación en caliente. El acero es resistente a la corrosión y tiene una elevada resistencia y buena soldabilidad así como unos costes de la materia prima optimizados con respecto a al menos los contenidos de níquel y molibdeno, de modo que el equivalente de resistencia a la picadura, valor de PRE, esté entre 30 y 36.

Los aceros inoxidables ferríticos-austeníticos o dúplex tienen una historia casi tan larga como los aceros inoxidables. Un gran número de aleaciones dúplex han surgido durante este periodo de ochenta años. Ya en 1930 Avesta Steelworks, ahora incorporada en Outokumpu Oyj, producía coladas, forjados y planchas de acero inoxidable dúplex con el nombre de 453S. Éste fue, por lo tanto, uno de los primeros aceros dúplex y contenía esencialmente el 26% de Cr, el 5% de Ni y el 1,5% de Mo (expresados como porcentaje en peso) dando al acero un equilibrio de fases de aproximadamente el 70% de ferrita y el 30% de austenita. El acero presentaba una resistencia mecánica enormemente mejorada en comparación con el acero inoxidable austenítico y era también menos propenso a corrosión intercrystalina debido a la estructura dúplex. Con técnicas de fabricación de este periodo, el acero contenía niveles elevados de carbono y ninguna adición intencionada de nitrógeno y el acero mostraba niveles elevados de ferrita en las zonas soldadas con cierta reducción de las propiedades. Sin embargo, esta composición básica de acero dúplex se mejoró gradualmente con contenidos de carbono más bajos y una relación entre fases más equilibrada y este tipo de acero dúplex aún existe en estándares nacionales y está disponible en el mercado. Esta composición de base también ha sido el precursor de muchos desarrollos posteriores de aceros dúplex.

Una segunda generación de aceros dúplex fue presentada en los años 1970 cuando el proceso de convertidor AOD mejoró las posibilidades de afinar los aceros y facilitó la adición de nitrógeno a los aceros. En 1974 se patentó el acero dúplex (patente DE 2255673), que se reivindicó que era resistente a corrosión intercrystalina en estado soldado debido a un equilibrio de fases controlado. Este acero se estandarizó con el número EN 1.4462 y fue producido gradualmente por varios fabricantes de acero. Más tarde, el trabajo de investigación mostró que el nitrógeno es un elemento crucial que controla el equilibrio de fases durante operaciones de soldadura y el amplio intervalo de nitrógeno tanto en la patente anterior como en el estándar no podía dar un resultado consistente. Hoy en día, la calidad de acero inoxidable dúplex optimizado 1.4462 tiene una posición dominante producida en gran tonelaje de muchos proveedores. Un nombre comercial para este acero es 2205. El conocimiento del papel del nitrógeno también ha sido usado en posteriores desarrollos y el acero dúplex moderno contiene niveles de nitrógeno de moderados a elevados, dependiendo de la composición global.

Los aceros dúplex pueden dividirse hoy en día en clases pobre, estándar, y superdúplex. En general, los aceros dúplex pobres muestran una resistencia a la corrosión por picadura a nivel con el acero inoxidable austenítico que tiene los números de estándar EN 1.4301 (ASTM 304) y EN 1.4401 (ASTM 316). Con un contenido de níquel mucho más bajo que las contrapartidas austeníticas, las clases dúplex pobres pueden ofrecerse a un precio más bajo. Uno de los primeros aceros dúplex pobres fue patentado en 1973 (patente de Estados Unidos 3736131). Una aplicación pretendida para este acero era fijadores recalcados en frío y con bajo contenido de níquel y en su lugar manganeso. Otra aleación dúplex pobre que fue patentada en 1987 (patente de Estados Unidos 4798635) estaba esencialmente libre de molibdeno para una buena resistencia en ciertos entornos. Este acero está estandarizado como EN 1.4362 (nombre comercial 2304) y se usa parcialmente para sustituir al acero inoxidable austenítico del tipo EN 1.4401. Además, este acero 2304 puede padecer problemas de elevado nivel de ferrita en la zona soldada dado que pueden obtenerse niveles de nitrógeno bastante bajos con esta clase. Outokumpu patentó un nuevo acero dúplex pobre (LDX 2101) en el año 2000 (patente EP 1327008) con el objetivo de mostrar cierto perfil de propiedades deseable con bajos costes de materias primas que competía con el acero inoxidable austenítico de tipo EN 1.4301.

Entre los llamados aceros dúplex estándar, el acero mencionado anteriormente 1.4462 (nombre comercial 2205) es la clase más establecida y dominante. Para cumplir diversos requisitos de propiedades combinados con consideraciones de precio, hoy existen varias versiones de esta clase. Esto puede ser un problema si este acero es especificado con propiedades diferentes a las que pueden obtenerse.

Un intento de proporcionar una alternativa de bajo coste al acero inoxidable austenítico de tipo EN 1.4401 (ASTM 316) así como al acero inoxidable dúplex de clase 2205 se realizó en la patente de Estados Unidos 6551420, que se refiere a un acero inoxidable dúplex que es soldable y conformable y que tiene mayor resistencia a la corrosión que EN 1.4401 y es particularmente ventajoso para servicio en entornos que contienen cloro. En los ejemplos de esta patente de Estados Unidos 6551420, se describen dos composiciones, de modo que los intervalos para cada elemento son, en lo sucesivo como % en peso: 0,018-0,021% de carbono, 0,46-0,50% de manganeso, 0,022% de fósforo, 0,0014-0,0034% de azufre, 0,44-0,45% de silicio, 20,18-20,25% de cromo, 3,24-3,27% de níquel, 1,80-1,84% de molibdeno, 0,21% de cobre, 0,166-0,167% de nitrógeno y 0,0016% de boro. El valor equivalente de resistencia a la picadura, PRE, está, para estas composiciones ejemplares, entre 28,862 y 28,908. Cuando se comparan estos intervalos con los intervalos reivindicados de la patente de Estados Unidos 6551420 descritos en la siguiente tabla 2, los intervalos reivindicados son muy amplios respecto a los intervalos de los ejemplos.

El documento GB 2 306 971 desvela un acero inoxidable de fase doble superplástico.

También es conocido de la solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0050463 un acero dúplex con alto contenido de manganeso con buena conformabilidad en caliente (composición química en la tabla 2). En esta publicación, se dice que si el contenido de cobre está limitado al 0-1,0% y el contenido de manganeso se incrementa, la conformabilidad en caliente mejora. Además, esta solicitud de patente de Estados Unidos menciona que en un acero inoxidable dúplex que contiene molibdeno, a medida que el contenido de manganeso se incrementa, la conformabilidad en caliente mejora, cuando el contenido de molibdeno es constante. En el caso en que el contenido de manganeso es constante y el contenido de molibdeno se incrementa, la conformabilidad en caliente empeora. Esta solicitud de patente de Estados Unidos también describe que en un acero inoxidable dúplex que contiene mucho manganeso, el tungsteno y el manganeso tienen un efecto sinérgico sobre la mejora de la conformabilidad en caliente. Sin embargo, esta solicitud de patente de Estados Unidos también dice que, en un acero inoxidable dúplex que contiene poco manganeso, a medida que el contenido de tungsteno se incrementa, la conformabilidad en caliente se reduce.

Un factor importante además de la composición química, que determina la conformabilidad en caliente de aceros inoxidables dúplex es el equilibrio de fases. La experiencia ha demostrado que las composiciones de acero inoxidable dúplex con elevados contenidos de austenita muestran baja conformabilidad en caliente y, mientras tanto, contenidos de ferrita más elevados son beneficiosos a este respecto. Dado que los contenidos de ferrita elevados tienen un efecto adverso sobre la soldabilidad, esto es crucial para optimizar el equilibrio de fases en el diseño de aleaciones de acero inoxidable dúplex. La solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0050463 no describe nada acerca de la parte de ferrita o austenita en la microestructura y, por lo tanto, los contenidos de ferrita se calcularon usando la base de datos termodinámica ThermoCalc TCFE6 para los aceros inoxidables dúplex "speci17" y "speci28", cuya conformabilidad en caliente se compara en esta solicitud de patente de Estados Unidos. Los contenidos de ferrita calculados a tres temperaturas para estos "speci17" y "speci28" están en la tabla 1.

Tabla 1: contenidos de ferrita en la solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0050463

Acero	Contenido de ferrita [%]		
	1050°C	1150°C	1250°C
Speci 17	28	36	49
Speci 28	60	69	83

Además de que los "speci17" y "speci28" comparados en la solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0050463 son diferentes en composición, la tabla 1 muestra claramente que estos aceros "speci17" y "speci28" son totalmente diferentes en equilibrio de fases, lo que es suficiente para explicar la diferencia en conformabilidad en caliente entre estas dos aleaciones. Es, por lo tanto, obvio que otras propiedades también son diferentes.

Las composiciones de los aceros inoxidables dúplex mencionados en las patentes anteriores se recogen en la siguiente tabla 2. La tabla 2 también contiene los valores para el equivalente de resistencia a la picadura, PRE, calculados usando la fórmula:

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N} \quad (1).$$

Tabla 2. Composiciones químicas y valores de PRE de aceros inoxidables dúplex calculados mediante la fórmula (1)

Aleación/patente (nombre comercial)	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Otros	PRE (1)
453S	<0,08		-	26	5	1,5	-	-		30,95
DE2255673 (2205)	<0,03	<0,8	<2,0	18-26	2-8	1,6-5	-	0,06-0,20		24,24 - 45,7
US3736131	<0,06	<1,0	4-11	19-24	<3	-	<0,5	0,12-0,26	<0,5 Co	20,92 - 28,16
US4798635 (2304)	<0,06	<1,5	<4	21-24,5	2-5,5	0,01-1	<1	0,05-0,3		21,83 - 32,6
EP1327008 (LDX2101)	<0,07	0,1-2,0	3,0-8,0	19-23	0,5-1,7	<1,0	<1,0	0,15-0,30	<2 W	21,4 - 31,1
US6551420	<0,06	0-2	0-3,75	15-25	3-6	1,4-2,5	<0,5	0,14-0,35	<0,2 Co	21,86 - 38,85
US 2004/0050463	<0,1	0,05-2,2	2,1-7,8	20-29	3,0-9,5	<5	0-1,0	0,08-0,5	1,2-8 W	21,28 - 53,5

La solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0050463 usa en la especificación para resistencia a la corrosión un PREN (número de equivalente de resistencia a la picadura) que se calcula usando la fórmula (2)

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3x(\% \text{Mo} + 0,5\% \text{W}) + 30x\% \text{N} \quad (2),$$

donde el factor $(\% \text{Mo} + 0,5\% \text{W})$ está limitado al intervalo $0,8 < (\% \text{Mo} + 0,5\% \text{W}) < 4,4$. Un objetivo para los aceros de esta solicitud de patente de Estados Unidos es que el PREN calculado con la fórmula (2) sea mayor de 35 para tener una elevada resistencia a la corrosión. Los aceros de la solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0050463 tienen mejor resistencia a la corrosión que, por ejemplo, el acero inoxidable dúplex 2205, pero estos aceros tienen contenidos de manganeso, níquel y tungsteno elevados para una conformabilidad en caliente incrementada. Estos componentes aleados, especialmente níquel y tungsteno, hacen al acero más caro que, por ejemplo, el acero inoxidable dúplex 2205.

Además, actualmente existen grandes problemas para fabricar bobinas laminadas en caliente de acero inoxidable dúplex sin agrietamiento en los bordes, lo que se atribuye a una pérdida de ductilidad con temperaturas más bajas. El agrietamiento en los bordes proporciona pérdidas en el rendimiento del proceso, así como problemas con diversos daños del equipo del proceso.

Es, por lo tanto, de interés comercial encontrar un acero inoxidable dúplex que sea una alternativa económica a las clases de acero inoxidable con cierto perfil de propiedades específico para propiedades mecánicas, corrosivas y de soldadura.

El objeto de la presente invención es eliminar desventajas de la técnica anterior y conseguir un acero inoxidable dúplex ferrítico-austenítico mejorado, que sea económico de fabricar sin agrietamiento en los bordes en laminación en caliente y sea resistente a la corrosión y tenga buena soldabilidad. Las características esenciales de la invención se enumeran en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se refiere a un acero inoxidable dúplex que tiene microestructura austenítica-ferrítica del 35-65% en volumen, preferentemente el 40-60% en volumen de ferrita, acero que contiene el 0,005-0,04% en peso de carbono, el 0,2-0,7% en peso de silicio, el 2,5-5% en peso de manganeso, el 23-27% en peso de cromo, 2,5-5% en peso de níquel, el 0,5-2,5% en peso de molibdeno, el 0,2-0,35% en peso de nitrógeno, el 0,1-1,0% en peso de cobre, opcionalmente menos del 1% en peso de tungsteno y el resto hierro con impurezas accidentales. Preferentemente, el acero inoxidable dúplex que tiene microestructura austenítica-ferrítica contiene el 0,01-0,03% en peso de carbono, el 0,2-0,7% en peso de silicio, el 2,5-4,5% en peso de manganeso, el 24-26% en peso de cromo, el 2,5-4,5% en peso de níquel, el 1,2-2% en peso de molibdeno, el 0,2-0,35% en peso de nitrógeno, el 0,1-1% en peso de cobre, opcionalmente menos del 1% en peso de tungsteno, menos del 0,0030% en peso de uno o más elementos del grupo que contiene boro y calcio, menos del 0,1% en peso de cerio, menos del 0,04% en peso de aluminio, hasta un máximo del 0,010 % en peso y preferentemente un máximo del 0,003% en peso de azufre, así como preferentemente un máximo del 0,035% de fósforo y el resto hierro con impurezas accidentales. Más preferentemente, el acero inoxidable dúplex de la invención que tiene microestructura austenítica-ferrítica contiene menos del 0,03% en peso de carbono, menos del 0,7% en peso de silicio, el 2,8-4,0% en peso de manganeso, el 23-25% en peso de cromo, el 3,0-4,5% en peso de níquel, el 1,5-2,0% en peso de molibdeno, el 0,23-0,30% en peso de nitrógeno, el 0,1-0,8% en peso de cobre, opcionalmente menos del 1% en peso de tungsteno, menos del 0,0030% en peso de uno o más elementos del grupo que contiene boro y calcio, menos del 0,1% en peso de cerio, menos del 0,04% en peso de aluminio, hasta un máximo del 0,010% en peso y preferentemente un máximo del 0,003% en peso de azufre, así como preferentemente un máximo del 0,035% de fósforo y el resto hierro con impurezas accidentales.

La presente invención se refiere a cierto tipo de acero inoxidable económico donde los costes de la materia prima están optimizados considerando la gran fluctuación de precio de ciertos elementos de aleación importantes, tales como níquel y molibdeno. Más particularmente, la presente invención comprende una alternativa económica con propiedades de corrosión y resistencia mejoradas en comparación con el ampliamente usado acero inoxidable austenítico de los tipos EN 1.4404 (ASTM 316L) y EN 1.4438 (ASTM 317L). La invención también proporciona una alternativa económica al acero inoxidable dúplex EN 1.4462 (2205) usado frecuentemente. El acero de acuerdo con la presente invención puede fabricarse y usarse en una muy amplia gama de productos tales como plancha, chapa, bobinas, barras, tuberías y tubos así como coladas. Los productos de la presente invención son aplicables en varios segmentos de uso tales como industria de procesos, transporte e ingeniería civil.

De acuerdo con la invención, es de gran importancia que todas las adiciones de aleación al acero inoxidable dúplex estén bien equilibradas y estén presentes en niveles óptimos. Además, para obtener buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión elevada, y soldabilidad apropiada es deseable limitar el equilibrio de fases en el acero inoxidable dúplex de la invención. Por estas razones, los productos recocidos por solubilización de esta invención deben contener el 40 - 60% en volumen de ferrita o austenita. Con base en la microestructura estabilizada en el acero de la invención, el equivalente de resistencia a la picadura, el valor PRE calculado con la fórmula (1), está entre 30 y 36, preferentemente entre 32 y 36, más preferentemente entre 33 y 35. Además, el acero inoxidable dúplex de la invención la temperatura de picadura crítica (CPT) para corrosión es mayor de 40°C. Con respecto a las propiedades mecánicas, el límite elástico, $R_{p0,2}$, del acero inoxidable dúplex de la invención es mayor de 500 MPa.

El acero inoxidable dúplex de la invención se presenta, además, en los efectos de elementos independientes en % en peso:

La adición de carbono estabiliza la fase de austenita en aceros dúplex y, si se mantiene en solución sólida, mejora tanto la resistencia como la resistencia a la corrosión. El contenido de carbono debe, por lo tanto, ser mayor del 0,005%, preferentemente mayor del 0,01%. Debido a su limitada solubilidad y los efectos perjudiciales de precipitados de carburo, el contenido de carbono debe estar limitado a un máximo del 0,04%, y preferentemente un máximo del 0,03%.

El silicio es una importante adición a aceros para el proceso de afinado metalúrgico y debe ser mayor del 0,1%, y preferentemente el 0,2%. El silicio también estabiliza las fases de ferrita e intermetálica por lo que debe añadirse a un máximo del 0,7%.

El manganeso se usa junto con nitrógeno como un sustituto económico del costoso níquel para estabilizar la fase de austenita. Dado que el manganeso mejora la solubilidad del nitrógeno, puede reducir el riesgo de precipitación de nitruro en la fase sólida y de formación de porosidad en la fase líquida, tal como en colada y soldadura. Por estas razones, el contenido de manganeso debe ser mayor del 2,5%, preferentemente mayor del 2,8%. Niveles elevados de manganeso pueden incrementar el riesgo de fases intermetálicas y el nivel máximo debe ser del 5% y preferentemente un máximo del 4,5% y más preferentemente el 4%.

El cromo es la adición más importante en aceros inoxidables, incluyendo aceros dúplex, debido a su crucial efecto sobre resistencia a la corrosión tanto local como uniforme. Favorece la fase de ferrita e incrementa la solubilidad del nitrógeno en el acero. Para conseguir una suficiente resistencia a la corrosión, el cromo debe añadirse a un mínimo del 23% y preferentemente un mínimo del 24%. El cromo incrementa el riesgo de precipitación de fase intermetálica a temperaturas entre 600 y 900°C así como descomposición espinodal de la ferrita entre 300 y 500°C. Por lo tanto, el acero de la presente invención no debe contener más del 27% de cromo, preferentemente un máximo del 26% de cromo y más preferentemente un máximo del 25%.

El níquel es una importante pero costosa adición a aceros dúplex para estabilizar la austenita y mejorar la ductilidad. Por razones económicas y técnicas, el contenido de níquel debe estar limitado a un intervalo del 2,5 al 5%, preferentemente del 3 al 4,5%.

El molibdeno es un elemento de aleación muy costoso que mejora fuertemente la resistencia a la corrosión y estabiliza la fase de ferrita. Para utilizar su efecto positivo sobre la resistencia a la corrosión por picadura, el molibdeno debe añadirse a un mínimo del 1%, preferentemente a un mínimo del 1,5%, al acero de acuerdo con la presente invención. Dado que el molibdeno también incrementa el riesgo de formación de fase intermetálica, el nivel debe maximizarse al 2,5% y preferentemente menos del 2,0%.

El cobre tiene un débil efecto estabilizante de austenita y mejora la resistencia a la corrosión uniforme en ácidos tales como ácido sulfúrico. También se ha sabido que el cobre suprime la formación de fase intermetálica con más del 0,1%. Investigaciones actuales muestran que el 1% de cobre al acero de la invención dio como resultado una mayor cantidad de fase intermetálica. Por esta razón, la cantidad de cobre debe ser menor del 1,0%, preferentemente menor del 0,8%.

El tungsteno tiene una influencia sobre aceros dúplex muy similar a la del molibdeno y es muy habitual usar ambos elementos para mejorar la resistencia a la corrosión. Dado que el tungsteno es caro, el contenido no debe ser mayor del 1%. El contenido máximo de molibdeno más tungsteno (%Mo + ½%W) debe ser del 3,0%.

El nitrógeno es un elemento muy activo disuelto intersticialmente principalmente en la fase de austenita. Éste incrementa tanto la resistencia como la resistencia a la corrosión (especialmente corrosión por picadura y en el interior de grietas) de aceros dúplex. Otro efecto crucial es su fuerte contribución a la reformación de austenita durante la soldadura para producir soldaduras sanas. Para ser capaces de utilizar estos beneficios del nitrógeno, es necesario proporcionar suficiente solubilidad del nitrógeno en el acero y, en esta invención, esto se realiza a través de la combinación de contenido de cromo y manganeso elevado con contenido moderado de níquel. Para conseguir estos efectos, se requiere un mínimo del 0,15% de nitrógeno en el acero y preferentemente al menos el 0,20% de nitrógeno, más preferentemente al menos el 0,23% de nitrógeno. Incluso con composición optimizada para solubilidad de nitrógeno, existe un límite superior para la solubilidad en esta invención por encima del cual el riesgo de formación de nitruro o de poros se incrementa. Por lo tanto, el contenido máximo de nitrógeno debe ser menor del 0,35% y preferentemente menor del 0,32%, más preferentemente menor del 0,30%.

Pueden añadirse boro, calcio y cerio en pequeñas cantidades en aceros dúplex para mejorar la conformabilidad en caliente y niveles no demasiado elevados, dado que esto puede deteriorar otras propiedades. Los niveles preferidos son, para boro y calcio, menos del 0,003% y, para cerio, menos del 0,1%.

El azufre en aceros dúplex deteriora la conformabilidad en caliente y puede formar inclusiones de sulfuro que influyen negativamente en la resistencia a la corrosión por picadura. Debe estar, por lo tanto, limitada a menos del 0,010% y preferentemente menos del 0,005% y más preferentemente menos del 0,003%.

El aluminio debe mantenerse a un nivel bajo en el acero inoxidable dúplex de la invención con contenido de nitrógeno elevado, dado que estos dos elementos pueden combinarse y formar nitruros de aluminio que deteriorarán la dureza al impacto. Por lo tanto, el contenido de aluminio debería maximizarse a menos del 0,04% y preferentemente un máximo de menos del 0,03%.

- 5 El acero inoxidable dúplex de la invención se describe adicionalmente en los resultados de ensayos, que se comparan con dos aceros inoxidables dúplex de referencia en las tablas y en un dibujo, en el que

La figura 1 muestra bordes de bobina hechos del acero inoxidable dúplex de la invención, y

La figura 2 muestra bordes de bobina hechos de la clase de referencia a escala completa.

- 10 Para los ensayos de propiedades del acero inoxidable dúplex de la invención, se produjeron una serie de aleaciones de colada de laboratorio de 30 kg A a F así como Ref1 y Ref2 en un horno de inducción de vacío con composiciones tal como se enumeran en la tabla 3. Las aleaciones Ref1 y Ref2 son composiciones típicas de dos clases comerciales AL2003 (similar a la clase descrita en la patente de Estados Unidos 6551420) y 2205 (EN 1.4462) respectivamente. Los lingotes de 100 mm cuadrados se trataron, se recalentaron y se forjaron a aproximadamente 50 mm de grosor y a continuación se laminaron en caliente a bandas de 12 mm de grosor. Las bandas se recalentaron y se laminaron adicionalmente a 3 mm de grosor. El material laminado en caliente se recoció por solubilización a 1050°C y se decapó con ácido para diversos ensayos. Se realizaron ensayos de soldadura con soldadura por arco de tungsteno en atmósfera de gas (GTA) en material de 3 mm usando material de aportación de soldadura 22-9-3 LN. El aporte de calor era 0,4-0,5 kJ/mm.

Tabla 3. Composiciones químicas de coladas seleccionadas

Aleación	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	W
A	0,031	0,48	3,87	0,013	0,004	24,7	2,65	1,53	0,17	0,251	0,01
B	0,015	0,47	1,59	0,013	0,001	24,43	4,06	1,56	0,18	0,25	0,01
C	0,018	0,29	3,85	0,012	0,003	24,06	3,95	1,72	0,12	0,283	0,01
D	0,011	0,31	2,72	0,015	0,007	23,81	4,13	1,71	0,13	0,307	0,01
E	0,019	0,32	4,08	0,024	0,002	23,71	4,12	1,71	0,96	0,245	0,01
F	0,018	0,31	4,09	0,016	0,004	23,64	4,08	1,72	0,16	0,253	0,9
G	0,025	0,36	3,00	0,022	0,001	23,92	3,66	1,61	0,39	0,279	0,01
Ref1	0,02	0,54	0,67	0,013	0,002	21,66	3,56	1,78	0,23	0,166	0,01
Ref2	0,018	0,41	1,43	0,021	0,001	22,07	5,67	3,18	0,2	0,171	0,01
Ref3	0,013	0,38	1,50	0,021	0,0011	22,22	5,76	3,18	0,25	0,185	0,04

- 20 La aleación G y Ref3 son las coladas a escala completa y estas aleaciones G y Ref3 se ensayaron por separado de las coladas de laboratorio. La Ref3 es una colada a escala completa de la Ref2.

- 25 Las aleaciones de colada de laboratorio A a F así como Ref1 y Ref2 se evaluaron respecto a propiedades mecánicas en estado de recocido por solubilización. Se realizaron ensayos de tracción en material de chapa de 3 mm. Para el material a escala completa, el ensayo se realizó en material recocido de 6 mm. Los resultados se enumeran en la tabla 4. Todas las aleaciones ensayadas de acuerdo con la presente invención tienen un límite elástico $R_{p0,2}$ por encima de 500 MPa, válido para el intervalo de grosor y la ruta del proceso de la bobina ensayada, y más elevado que los materiales de referencia de los aceros comerciales. La resistencia a la rotura R_m de aleaciones de colada de acuerdo con la invención está muy por encima de 700 MPa, preferentemente por encima de 750 MPa, y el alargamiento de rotura A_{50} es mayor del 25 %, preferentemente más del 30 %.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de coladas seleccionadas

Aleación	Rp0,2 [MPa]	Rp1,0 [MPa]	Rm	A50 [%]
A	567	617	749	31
B	528	594	741	34
C	539	603	769	38
D	518	596	775	36
E	523	593	748	29
F	549	606	763	34
G	561	632	802	34
Ref1	498	542	690	35
Ref2	502	563	715	36

Se realizaron evaluaciones de las microestructuras en las aleaciones de colada de laboratorio A a F así como Ref1 y Ref2 usando microscopía óptica. Los contenidos de ferrita se midieron en material de 3 mm de grosor después de recocido por solubilización a 1050°C usando metalografía cuantitativa. Los resultados se enumeran en la tabla 5. Una importante característica de un acero inoxidable dúplex de la invención es mostrar una buena microestructura tanto como en recocido por solubilización en el metal base (PM) como en estado soldado (WM). El acero A muestra elevados niveles de ferrita en ambos estados, lo que puede explicarse mediante un contenido de Ni demasiado bajo en el acero. El acero B muestra contenidos de ferrita aceptables, pero el nivel de nitrógeno en el estado soldado es elevado, lo que puede explicarse mediante el bajo contenido de manganeso en el acero. Con el acero de acuerdo con la invención, se ha conseguido un buen equilibrio de fases tanto en recocido por solubilización como en estados soldados. Además, la cantidad de precipitados de nitrógeno en la zona afectada por el calor (HAZ) es claramente inferior en el acero de esta invención.

Tabla 5. Investigaciones metalográficas

Aleación	Ferrita %			Nitrógeno en la HAZ
	PM	HAZ	WM	
A	66	84,3	80,5	alto
B	57	75,2	73,3	alto
C	47	69,3	69,6	bajo
D	49	63,3	59,1	bajo
E	51	77	74,1	bajo
F	53	76,9	72,4	bajo
G	49	71	68,7	bajo

Para evaluar la resistencia a la corrosión por picadura de diferentes aleaciones de colada de laboratorio A a F así como Ref1 y Ref2, se midió la temperatura de corrosión por picadura crítica, CPT para las aleaciones de colada A a F así como Ref1 y Ref2. La CPT se define como la temperatura más baja a la que se produce picadura en un entorno específico. La CPT de las diferentes aleaciones de colada de laboratorio A a F así como Ref1 y Ref2 se midió en material de 3 mm de estado recocido por solubilización y en una solución de NaCl 1 M usando el procedimiento estándar ASTM G150. Los resultados se enumeran en la tabla 6. Los aceros de la invención tienen una CPT que supera los 40°C. La tabla 6 también contiene el valor PRE calculado usando la fórmula (1) para las aleaciones de colada de laboratorio A a F y para los materiales de referencia Ref1 y Ref2.

Tabla 6. Temperaturas de picadura críticas obtenidas de acuerdo con ASTM G150 con valores PRE

Aleación	PRE	CPT [°C]
A	34	36
B	34	45
C	33	44
D	33	47
E	33	43
F	35	47
G	34	43
Ref1	30	39
Ref2	35	60

Este nivel de resistencia a picadura crítica también se compara favorablemente con el de varios aceros comerciales más caros, tal como se enumera en la tabla 7.

5 Tabla 7. Temperaturas de picadura críticas (ASTM G150) de algunas clases de acero

Material	PRE	CPT[°C]
Esta invención	33-35	≥ 40
EN 1.4362	26	25
EN 1.4462	34	50
EN 1.4438	28	35
EN 1.4401	26	10

Los resultados del ensayo descritos para la aleación a escala completa G en las tablas 4, 5 y 6 se basan en los ensayos, que se llevaron a cabo en el material que tiene un grosor de 6 mm y recibidos de la producción a escala completa. El recocido de esta aleación G se realizó en las circunstancias del laboratorio.

10 Una importante propiedad de los aceros inoxidables dúplex es la facilidad de la fabricación de estos aceros. Por diversas razones, es difícil evaluar dichos efectos sobre coladas de laboratorio, dado que el afinado del acero no es óptimo a pequeña escala. Por lo tanto, además de las aleaciones de colada de laboratorio A a F para el acero inoxidable dúplex de la invención anterior, se produjeron las coladas a escala completa (90 toneladas) (Aleación G y Ref3 en la tabla 3). Estas coladas se produjeron usando soldadura en horno de arco eléctrico convencional, procesamiento AOD, afinado en horno de cuchara y colada continua en desbastes planos con una sección de 140 x 1660 mm.

15 Para la fabricación del acero inoxidable dúplex, se evaluó la conformabilidad en caliente de aleación a escala completa G de la invención y de la Ref3 usando ensayos de tracción en caliente de muestras cilíndricas cortadas a partir del desbaste plano colado de forma continua y transferencia de calor durante 30 minutos a 1200°C e inactivadas con agua. Los resultados se muestran en la tabla 8 donde la conformabilidad (evaluada como contracción de área (ψ [%]) y tensión de deformación (σ [MPa]) para la aleación G se comparan con una referencia a escala completa de Ref3, donde las muestras tanto para la aleación G de la invención como para Ref3 se prepararon de la misma manera. La contracción de área, ψ , se determinó midiendo el diámetro de la muestra antes y después del ensayo de tracción. La tensión de deformación, σ , es la tensión de la muestra necesaria para alcanzar una tasa de deformación de $1s^{-1}$. La tabla 8 también contiene los contenidos de ferrita calculados a tres

20 temperaturas usando la base de datos termodinámica ThermoCalc TCFE6.

25

Tabla 8. Resultados de los ensayos de tracción en caliente

Temperatura [°C]	Aleación G			Ref3		
	ψ [%]	σ [MPa]	Ferrita [%]	ψ [%]	σ [MPa]	Ferrita [%]
950	92,5	133		73,3	146	
1000	90,0	110		71,6	116	
1050	90,9	95	39	75,5	91	38
1100	93,5	81		82,0	77	
1150	96,0	65	51	89,4	55	51
1200	97,1	55	66	98,0	46	68

La aleación G, de acuerdo con la invención, muestra una ductilidad sorprendentemente buena en todo el intervalo de temperatura de trabajo en caliente en comparación con el materia de referencia (Ref3) que muestra una pérdida de ductilidad (ψ) hacia temperaturas más bajas. Dado que el equilibrio de fases entre austenita y ferrita es similar en la aleación G y la Ref3 comparadas, las diferentes composiciones de estos dos aceros son la causa principal de la diferente conformabilidad en caliente. Ésta es una propiedad crucial para los aceros inoxidables dúplex que serán laminados en caliente a bobinas. Para ensayar el agrietamiento en los bordes en una bobina laminada en caliente, una bobina de 20 toneladas de la aleación G se laminó en un molino Steckel de 140 a 6 mm de grosor, dando como resultado bordes de bobina muy lisos tal como se ilustra en las figuras 1 y 2, donde se muestra una comparación con una bobina similar de Ref3. La figura 1 muestra bordes de bobina para la aleación G y la figura 2 bordes de bobina para la Ref3.

El acero inoxidable dúplex de acuerdo con la presente invención muestra un nivel de resistencia superior a otros aceros inoxidables dúplex y muestra rendimiento frente a corrosión comparable a otros aceros inoxidables dúplex y aleaciones de acero inoxidable austenítico con costes de materia prima más elevados. Es evidente que el acero de la invención también posee una microestructura equilibrada que le hace responder a ciclos de soldadura de forma muy favorable.

Esta descripción ilustra algunos aspectos importantes de la invención. Sin embargo, variaciones y modificaciones serán evidentes para los expertos en la materia sin alejarse del alcance y el espíritu de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Acero inoxidable dúplex que tiene microestructura austenítica-ferrítica del 35-65% en volumen, preferentemente el 40-60% en volumen de ferrita y que tiene buena soldabilidad, buena resistencia a la corrosión y buena conformabilidad en caliente, **caracterizado porque** el acero contiene el 0,005-0,04% en peso de carbono, el 0,2-0,7% en peso de silicio, el 2,5-5% en peso de manganeso, el 23-25% en peso de cromo, el 2,5-5% en peso de níquel, el 0,5-2,5% en peso de molibdeno, el 0,2-0,35% en peso de nitrógeno, el 0,1-1,0% en peso de cobre, opcionalmente menos del 1% en peso de tungsteno, menos del 0,0030% en peso de uno o más elementos del grupo que contiene boro y calcio, menos del 0,1% en peso de cerio, menos del 0,04% en peso de aluminio, menos del 0,010% en peso de azufre y el resto hierro con impurezas accidentales.
2. Acero inoxidable dúplex de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el acero contiene el 2,5-4,5, preferentemente el 2,8-4,0% en peso de manganeso.
3. Acero inoxidable dúplex de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el acero contiene el 3-5, preferentemente el 3-4,5% en peso de níquel.
4. Acero inoxidable dúplex de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el acero contiene el 1,0-2,0, preferentemente el 1,5-2,0% en peso de molibdeno.
5. Acero inoxidable dúplex de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el acero contiene el 0,2-0,32, preferentemente el 0,23-0,30% en peso de nitrógeno.
6. Acero inoxidable dúplex de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el límite elástico del acero es al menos 500 MPa.
7. Acero inoxidable dúplex de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la resistencia a la rotura del acero es mayor de 700 MPa.
8. Acero inoxidable dúplex de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el equivalente de resistencia a la picadura, PRE, del acero está entre 30 y 36, preferentemente entre 32 y 36, más preferentemente entre 33 y 35.
9. Acero inoxidable dúplex de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la temperatura de picadura crítica, CPT, del acero es mayor de 40°C.
10. Acero inoxidable dúplex de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la contracción de área (ψ) al intervalo de temperatura de 1000 - 1200°C está entre el 90,0 y el 97,1%.

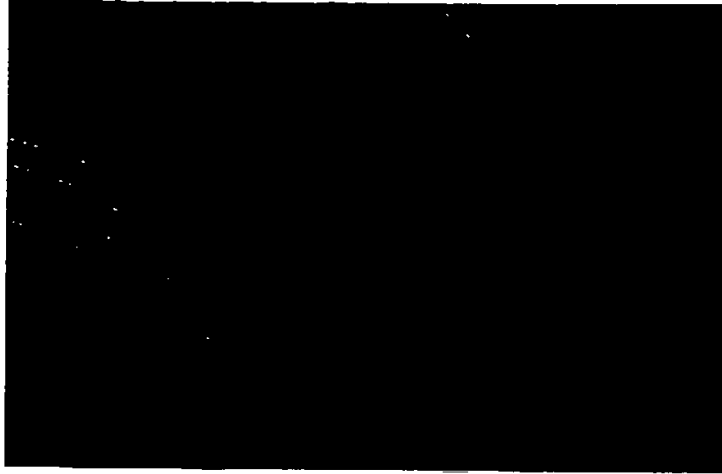


Fig. 1

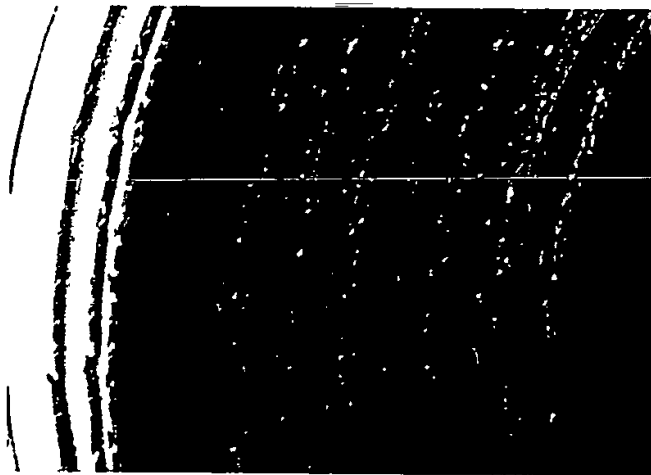


Fig. 2