

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 279**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01)	C22C 38/52	(2006.01)
C22C 38/58	(2006.01)	C22C 38/54	(2006.01)
C21D 8/02	(2006.01)	C21D 6/00	(2006.01)
C22C 38/42	(2006.01)		
C22C 38/02	(2006.01)		
C22C 38/06	(2006.01)		
C22C 38/44	(2006.01)		
C22C 38/46	(2006.01)		
C22C 38/48	(2006.01)		
C22C 38/50	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2012 E 12754869 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2684973**

54 Título: **Acero inoxidable dúplex superior en resistencia a la corrosión de la soldadura**

30 Prioridad:

09.03.2011 JP 2011051071
15.02.2012 JP 2012030142

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

05.09.2016

73 Titular/es:

NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORPORATION (100.0%)
6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-0004, JP

72 Inventor/es:

OIKAWA, YUSUKE;
TSUGE, SHINJI;
INOUE, HIROSHIGE y
MATSUHASHI, RYO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 581 279 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 dúplex superior en resistencia a la corrosión de la soldadura

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un acero inoxidable de baja aleación dúplex, que es un acero inoxidable dúplex que tiene 2 fases, una fase austenita y una fase ferrita, cuyo contenido en elementos de aleación costosos, tales como el Ni y el Mo, se ha limitado, y que es capaz de suprimir la disminución de la resistencia a la corrosión de las zonas afectadas por el calor de la soldadura, lo cual es un problema importante a resolver, mejorando de ese modo el rendimiento de la soldadura, lo que puede constituir un obstáculo para que el acero sea aplicado en una estructura soldada.

10 Antecedentes de la técnica

15 El acero inoxidable dúplex, en su estructura metálica, tiene una fase austenita y una fase ferrita y se ha utilizado hasta ahora como un material de alta resistencia mecánica y alta resistencia a la corrosión en plantas petroquímicas, bombas, tanques de productos químicos, etc. Además, puesto que generalmente el acero inoxidable dúplex es un sistema de bajo contenido en el componente Ni, el cual refleja la reciente inflación en el precio de los materiales a base de metales, éste ha suscitado un marcado interés por ser un material que tiene un menor coste de aleación, con menos fluctuación en el coste, que el acero inoxidable austenítico, que ha sido la principal fuente de acero inoxidable.

En relación con el acero inoxidable dúplex existen temas de actualidad, a saber, el desarrollo de un acero del tipo de baja aleación y el aumento de la demanda del mismo.

20 Un acero del tipo de baja aleación es una calidad de acero en el que el contenido de elementos de aleación costosos está limitado, en comparación con el acero inoxidable dúplex convencional, con el fin de acentuar aún más las ventajas del bajo coste de la aleación. Los ejemplos del mismo incluyen los descritos en la bibliografía de patentes 1 y 2, que están normalizados de acuerdo con la norma ASTM-A240, en donde los primeros se corresponden con el acero S32304 (componentes representativos: 23 Cr - 4 Ni - 0,17 N), y los segundos con el
25 acero S32101 (componentes representativos: 22 Cr - 1,5 Ni - 5 Mn - 0,22 N).

A los aceros de las principales calidades convencionales, JIS-SUS329J3L, SUS329J4L, etc., que son más resistentes a la corrosión que el acero SUS316L, que es un tipo de acero austenítico altamente resistente a la corrosión, se les añade los costosos elementos Ni y Mo en una cantidad de aproximadamente 6 a 7% y aproximadamente 3 a 4%, respectivamente (en adelante, % con respecto a un componente indica % en masa).

30 En comparación con esto, el acero inoxidable de baja aleación dúplex pone en riesgo el nivel de resistencia a la corrosión próximo al del acero SUS316L o al del tipo estándar de acero SUS304, pero a cambio disminuye en gran medida el contenido de Mo a casi 0, y el de Ni a aproximadamente 4%, en el caso del acero S32304, y a aproximadamente 1%, en el caso del acero S32101.

35 Además, una calidad de acero que tiene un contenido reducido de Ni y Mo, al tiempo que mantiene una resistencia a la corrosión próxima a la del acero JIS-SUS329J3L, ha sido recientemente desarrollada y descrita en la bibliografía de patentes 3, y ha sido normalizada como acero S82441 de acuerdo con la norma ASTM-A240. Más precisamente, con referencia a la reducción del coste del acero SUS329J3L, al tiempo que se garantiza la resistencia a la corrosión, se están haciendo tentativas para reducir el contenido de Mo de aproximadamente 3 a aproximadamente 1,6, y de Ni de aproximadamente 6 a aproximadamente 3,6, y para aumentar a cambio el contenido de Cr de
40 aproximadamente 23 a aproximadamente 24, de Mn de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3, y de N de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,27.

La bibliografía de patentes 4 describe una calidad mejorada del acero S32304 de la bibliografía de patentes 1, en el que se añade Cu, para mejorar la resistencia a la corrosión en un entorno ácido, y se añade cualquiera de los elementos Nb, V y Ti, con el fin de aumentar la resistencia mecánica. Además, la bibliografía de patentes 5 prescribe
45 un sistema de componentes de acero de baja aleación dúplex como un acero inoxidable austenítico-ferrítico superior en ductilidad y embutibilidad profunda, en el que, como elemento opcional, se añade V en 0,5% o menos, el cual es supuestamente un elemento para lograr un aumento de la resistencia mecánica por medio de la micronización de la estructura del acero.

50 Con respecto al acero de baja aleación dúplex, un problema a resolver es la disminución de la resistencia a la corrosión de la zona afectada por el calor de la soldadura. Generalmente, en el acero inoxidable dúplex del tipo de baja aleación, en lugar de Ni y Mo, se añade N en gran cantidad. En el caso de un acero dúplex de alto contenido en N tal, si en la ejecución de una soldadura el material ha de recibir un aporte de calor más allá de un cierto límite, en la zona afectada por el calor (llamada ZAC) próxima a la soldadura puede tener lugar una disminución radical de la resistencia a la corrosión.

55 Por consiguiente, a pesar de su bajo coste de aleación, el acero dúplex con alto contenido en N se utiliza de una

manera limitada en aplicaciones donde la resistencia a la corrosión y la tenacidad son de menor importancia, o como un material estructural para soldaduras con bajo aporte de calor, es decir, con una reducida velocidad de soldeo.

5 Para solventar el problema, en la bibliografía de patentes 6 se ha descrito un acero inoxidable de baja aleación dúplex superior en resistencia a la corrosión de la zona afectada por el calor de la soldadura, y en tenacidad, caracterizado por que el acero contiene, C: 0,06% o menos, Si: 0,1 a 1,5%, Mn: 2,0 a 4,0%, P: 0,05% o menos, S: 0,005% o menos, Cr: 19,0 a 23,0%, Ni: 1,00 a 4,0%, Mo: 1,0% o menos, Cu: 0,1 a 3,0%, V: 0,05 a 0,5%, Al: 0,003 a 0,050%, O: 0,007% o menos, N: 0,10 a 0,25%, y Ti: 0,05% o menos, en donde el resto es Fe e impurezas inevitables, y por que el valor de Md30 es 80 o menos, el balance de Ni es de -8 a -4, el límite superior del contenido de N se expresa mediante una expresión de relación con el balance de Ni, la relación de área de la austenita es de 10 40 a 70%, y $2xNi + Cu$ es 3,5 o más. El punto clave de la invención es la supresión de la precipitación de nitruro en la ZAC mediante la adición de una cantidad muy pequeña de V, a nivel de solución sólida, así como mediante la definición del límite superior de N de acuerdo con el balance de Ni, que es una fórmula de estimación de la cantidad de austenita.

Lista de citas

15 Bibliografía de patentes

[Bibliografía de patentes 1] Publicación de patente japonesa abierta a la inspección pública N° 861-56267.

[Bibliografía de patentes 2] Patente WO 2002/27056.

[Bibliografía de patentes 3] Patente WO 2010/70202.

[Bibliografía de patentes 4] Patente WO 96/18751.

20 [Bibliografía de patentes 5] Publicación de patente japonesa abierta a la inspección pública N° 2006-183129.

[Bibliografía de patentes 6] Patente WO 2009/119895.

[Bibliografía de patentes 7] Publicación de patente japonesa abierta a la inspección pública N° 2006-241590.

Compendio de la invención

Problema técnico

25 Un objeto de la presente invención es proporcionar un acero inoxidable de baja aleación dúplex, para el que el problema que se plantea por su utilización en un material estructural, etc., se mitiga mediante reducir en la medida posible el coste de la aleación y suprimir la disminución antes descrita de la resistencia a la corrosión en la ZAC, en base a los hallazgos técnicos obtenidos para el acero inoxidable de baja aleación del tipo dúplex descritos en la bibliografía de patentes 6, y modificar los hallazgos técnicos para su aplicación en un acero inoxidable dúplex de una mayor resistencia a la corrosión al nivel del acero SUS329J3L descrito en la bibliografía de patentes 3.

Solución del problema

35 Para la presente invención se ha estudiado en concreto un método para suprimir, en la medida de lo posible, la disminución de la resistencia a la corrosión en la ZAC, para obtener conclusiones acerca del mecanismo de aparición del fenómeno y acto seguido suprimir las medidas, ultimando de ese modo la presente invención. Aunque el mecanismo de aparición es el mismo que en la literatura de patentes 6, las medidas a suprimir fueron diferentes debido al aumento del contenido de Cr y Mo. La razón que subyace detrás de la disminución de la resistencia a la corrosión en la ZAC de la soldadura es la siguiente.

40 El N añadido al acero inoxidable dúplex forma, casi por completo, una solución sólida en la fase austenita, y la cantidad de la solución sólida en la fase ferrita es extremadamente pequeña. Mediante el calentamiento por la soldadura, la proporción de la fase ferrita aumenta y la de la fase austenita disminuye; y la cantidad de N en solución sólida en la fase ferrita aumenta; pero durante el enfriamiento después de la soldadura, debido a la rápida velocidad de enfriamiento, la cuantía de la fase austenita no regresa al nivel de antes de la soldadura, y la proporción de N en solución sólida en la fase ferrita se mantiene en un nivel mayor, en comparación con el de antes de la soldadura. Mientras tanto, el límite de solubilidad sólida del N en la fase ferrita es relativamente pequeño y la porción que supera el límite de solubilidad sólida precipita, formando nitruro de Cr durante el enfriamiento. Mediante la precipitación del nitruro, el Cr se consume formándose una zona llamada de agotamiento del cromo, que empeora la resistencia a la corrosión. Esta es la razón de la disminución de la resistencia a la corrosión en la ZAC de la soldadura.

50 A continuación, con respecto a la supresión de las medidas sobre la disminución de la resistencia a la corrosión, como método general para la disminución de la cantidad de C y N en solución sólida en la ferrita, es ampliamente conocido el alear con un elemento de estabilización para el carbonitruro, tal como el Ti y el Nb, y como acero inoxidable ferrítico se ha empleado en la práctica un acero inoxidable ferrítico de alta pureza, en el que el contenido

de C y N se reduce a un nivel extremadamente bajo y se añade aproximadamente 0,1 a 0,6% de Ti y Nb.

Por otra parte, si un acero inoxidable de baja aleación dúplex que contiene una gran cantidad de N se alea con una cantidad tal de Ti o Nb, una gran cantidad de N precipita en forma de nitruro poniendo en riesgo la tenacidad.

5 Por esta razón, para la presente invención se ha tenido en cuenta la acción de los elementos que tienen afinidad con el N, tales como el V, el Nb y el B, y se ha investigado y estudiado la relación entre su contenido y la resistencia a la corrosión en la ZAC de la soldadura y la tenacidad en el acero inoxidable de baja aleación dúplex para obtener recientemente los siguientes hallazgos.

10 En un acero inoxidable de baja aleación dúplex, los respectivos elementos V, Nb, B, etc., son diferentes en términos de la magnitud de afinidad con el N y la temperatura a la que se forman los respectivos nitruros, de acuerdo con los tipos y las cantidades de los elementos. En los elementos con una afinidad muy fuerte, tales como el Ti y el Zr, el nitruro precipita a una temperatura relativamente alta de aproximadamente el punto de solidificación, y en el B, con una afinidad relativamente fuerte, lo hace a una temperatura próxima a la temperatura de laminación en caliente o a la temperatura de tratamiento térmico en solución, lo que provoca la disminución de la tenacidad. Sin embargo, con respecto al V o el Nb, la solución sólida/precipitación se puede controlar ajustando su contenido en el intervalo de temperatura de 900 a 600°C en el que se forma el nitruro de Cr.

15 Por esta razón, para la presente invención se ha estudiado, además, un método de mejora en base a la adición de V. Aunque existe un precedente de la adición de V en un acero inoxidable dúplex, como se describe en la bibliografía precedente, la adición de V se realiza comúnmente para la mejora de la resistencia, o para la supresión de la zona de agotamiento del cromo, es decir, para la estabilización mediante la precipitación del N en solución sólida como nitruro de V, tanto como sea posible, con el fin de suprimir la precipitación de Cr en forma de nitruro como en los casos anteriores del Ti y el Nb, y generalmente el V se añade en un nivel adecuado para que se produzca la precipitación del nitruro de V. Por el contrario, la presente invención se basa en el hallazgo de que se puede suprimir la precipitación del nitruro en la ZAC mediante la limitación de la adición de V al nivel de solución sólida, en base al siguiente razonamiento. El mecanismo es el siguiente.

25 El nitruro de Cr precipita cuando la ZAC se expone al intervalo de temperatura de precipitación del nitruro de aproximadamente 500 a 900°C, durante un corto tiempo de varios segundos a varias decenas de segundos, durante el enfriamiento después del calentamiento debido a la soldadura. Además, la afinidad del V con el N no es mayor que con el Ti, el Nb y similares, pero es mayor que con el Cr, y el V disminuye la actividad del N. Por consiguiente, la adición de una cantidad muy pequeña de V puede retrasar la precipitación del nitruro de Cr y suprimir la cantidad de nitruro de Cr precipitado durante un período de tiempo tan corto como de varias decenas de segundos.

30 Sin embargo, si la adición de una gran cantidad de V se realiza conforme a un método convencional, mejora la resistencia a la corrosión pero disminuye la tenacidad como en el acero convencional debido a la precipitación de una gran cantidad de nitruro de V.

35 Para hacer frente a lo anterior, con la invención se ha encontrado un método para retrasar la precipitación del nitruro de Cr debido a la interacción, al tiempo que se limita la adición de V al nivel de solución sólida. Se supone que el mecanismo para ello es el siguiente.

40 Como se describió anteriormente, el nitruro de Cr precipita cuando la ZAC se expone al intervalo de temperatura de precipitación del nitruro de 500 a 900°C, durante un período de tiempo tan corto como de varios segundos a varias decenas de segundos, durante el enfriamiento después del calentamiento debido a la soldadura. Puesto que el V tiene una alta afinidad con el N y disminuye la actividad del N, la adición de una cantidad muy pequeña de V retrasa la precipitación del nitruro de Cr, de modo tal que se puede limitar la precipitación del nitruro de Cr durante un período de tiempo tan corto como de varias decenas de segundos.

45 Sin embargo, para realizar un efecto de adición de V tal, el V debe estar en el estado de solución sólida. Con este fin, no sólo se debe suprimir la adición excesiva de V, sino que también se debe reducir la cantidad de N en la ferrita durante el enfriamiento después de la soldadura. Para reducir, tanto como sea posible, la cantidad de N en la ferrita en la medida de lo posible durante el enfriamiento después de la soldadura, no tiene sentido suprimir simplemente la cantidad de N añadido, sino que se requiere que se garantice completamente la fase austenita, en la que la se forma el N en solución sólida en una mayor cantidad.

50 Con el fin de esclarecer las condiciones para garantizar la fase austenita, para la presente invención se ha intentado determinar, mediante un cálculo de simulación, la temperatura de precipitación de equilibrio y formular la magnitud de la contribución de cada componente. Más específicamente, se dedujo la siguiente fórmula 3 para un valor estimado de la temperatura de precipitación de equilibrio para la fase austenita (γ_{pre}), mediante estimar el efecto de cada elemento añadido mediante el cálculo del equilibrio utilizando datos termodinámicos, y además confirmar los mismos por medio de experimentos. En la fórmula 3, la denominación de cada elemento representa su contenido en % en masa.

55 $\gamma_{pre} = -15Cr -28Si -12Mo +19Ni +4 Mn +19Cu +770N +1.160C +1.475$ (Fórmula 3)

En lo que se refiere a la cantidad de N, en la bibliografía de patentes 6 se establece directamente el límite superior para la invención mediante la fórmula de la estimación de la cantidad de austenita de material base y la expresión de relación con el N.

5 Sin embargo, la situación es diferente en el caso de un acero de alto contenido en Cr y Mo, como en la presente invención. Puesto que se retrasa la precipitación en el acero, debido a la interacción del Cr y el Mo con el N, el N no precipita durante un corto periodo de tiempo, incluso si el N se halla en una cantidad tal, precipitaría finalmente como nitruro en una cantidad considerable, y como consecuencia se ha encontrado que, cuando se selecciona en un intervalo apropiado el valor de NI, que se obtiene a partir de la expresión de relación del Cr, el Mo y el N, a saber, (Cr + Mo) / N, se puede limitar en un intervalo substancialmente exento de problemas la cuantía de la precipitación
10 debida al calentamiento durante un corto tiempo por el aporte de calor de la soldadura.

Con el fin de establecer los intervalos adecuados para los anteriormente descritos V, γ_{pre} y el valor de NI, para la presente invención se ha llevado a cabo el siguiente experimento que simula el ciclo de calentamiento en la ZAC de la soldadura. Concretamente, unas muestras de materiales de acero con diversas composiciones se sometieron al historial térmico de: 1) calentar desde la temperatura ambiente hasta 1.250°C, durante 15 segundos; 2) mantener la temperatura en 1.250°C, durante 5 segundos; 3) enfriar, a una velocidad de enfriamiento fija, desde 1.250°C hasta 900°C, durante 15 segundos; 4) enfriar, a una velocidad de enfriamiento fija, desde 900°C hasta 400°C, durante 135 segundos; y 5) enfriar rápidamente desde 400°C hasta la temperatura ambiente, mediante soplado con nitrógeno, etc., en el orden mencionado, concretamente como en la Figura 1, y se evaluaron las propiedades de las muestras.
15

El patrón térmico simula, de una manera simplificada, el ciclo de calor de soldadura utilizado generalmente para el acero inoxidable. La zona de máxima temperatura de 2) se corresponde aproximadamente con la zona de aumento de la fase ferrita con un pequeño límite de la solubilidad sólida del nitrógeno, la zona de temperatura media de 3) con la zona de transformación de una parte de la fase ferrita en la fase austenita, y la zona de baja temperatura de 4) con la zona de precipitación del nitruro, respectivamente. Los respectivos periodos de tiempo de tránsito se determinaron en base a los datos de la temperatura medida realmente. En otras palabras, mediante el patrón
20 térmico se pueden simular las condiciones de precipitación del nitruro durante una soldadura real.

Mediante este método de evaluación, se pusieron en claro los intervalos apropiados de los componentes, en los que se puede suprimir la disminución de la resistencia a la corrosión a causa de la precipitación del nitruro en la ZAC.

En primer lugar, se encontró que había una relación funcional entre la cantidad de austenita en la ZAC y la γ_{pre} de la fórmula 3. La apropiada relación de área de la cantidad de austenita en la ZAC fue 40 a 70%, desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, la resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión, la tenacidad, etc., y mediante el retrocálculo en base a ello se determinó el intervalo apropiado de la γ_{pre} .
30

A continuación, se puede obtener un acero inoxidable dúplex, el cual puede suprimir eficazmente la precipitación de nitruro de Cr fijando la cantidad de adición de V de 0,05% a 0,25%.

Además, se encontró que mediante la relación de la temperatura de precipitación de la fase austenita y el valor de NI, como se representa en la Figura 2, se puede establecer un intervalo adecuado para el intervalo donde se suprime la precipitación de nitruro de Cr y se puede mantener la resistencia a la corrosión.
35

A partir de los resultados anteriores, se ha inventado un acero inoxidable de baja aleación dúplex, para el que se pueden optimizar los anteriores factores de control y se pueden resolver los problemas.

A partir de los hallazgos anteriores, los elementos esenciales de la presente invención son los siguientes:

40 (1) Un acero inoxidable de baja aleación dúplex superior en resistencia a la corrosión de la soldadura, caracterizado por que el acero inoxidable dúplex consiste, en % en masa, en:

C: 0,001 a 0,06%,

Si: 0,1 a 1,5%,

Mn: 2,0 a 4,0%,

45 P: 0,005 a 0,05%,

S: 0,0001 a 0,005%,

Cr: 23,0 a 27,0%,

Ni: 2,0 a 6,0%,

Mo: 0,5 a 2,5%,

50 Cu: 0,5 a 3,0%,

V: 0,05 a 0,25%,
 Al: 0,003 a 0,045%,
 O: 0,0005 a 0,007%, y
 N: 0,20 a 0,28%;

5 y comprende además uno, dos o más elementos, seleccionados de:

Ca: 0,0005 a 0,0050%,
 Mg: 0,0005 a 0,0050%, y
 REM: 0,005 a 0,050%;

y opcionalmente comprende uno, dos o más elementos, seleccionados de:

10 Nb: 0,02 a 0,08%,
 Co: 0,02 a 1,00%,
 B: 0,0040% o menos,
 Ti: 0,05% o menos,
 Zr: 0,02% o menos,
 15 Ta: 0,07% o menos,
 W: 1,0% o menos, y
 Sn: 0,1% o menos;

y siendo el resto Fe e impurezas inevitables;

en donde la relación de área de la fase austenita es 40 a 70%;

20 el valor de PI, de acuerdo con la siguiente fórmula 1, es 30 a 38;

el valor de NI, de acuerdo con la siguiente fórmula 2, es 100 a 140; y

el valor estimado de la temperatura de precipitación de equilibrio para la fase austenita (γ_{pre}), de acuerdo con la siguiente fórmula 3, es 1.350 a 1.450;

$$PI = Cr + 3,3Mo + 16N \quad (\text{Fórmula 1})$$

$$25 \quad NI = (Cr + Mo) / N \quad (\text{Fórmula 2})$$

$$\gamma_{pre} = -15Cr - 28Si - 12Mo + 19Ni + 4Mn + 19Cu + 770N + 1.160C + 1.475 \quad (\text{Fórmula 3})$$

y si está presente el Nb, el valor de la siguiente fórmula 4 es 0,003 a 0,015

$$Nb \times N \quad (\text{Fórmula 4})$$

en donde, en las fórmulas, la denominación de cada elemento representa el contenido del mismo en % en masa.

30 (2) El acero inoxidable de baja aleación dúplex superior en resistencia a la corrosión de la soldadura de acuerdo con el anterior apartado (1), caracterizado por que la temperatura de precipitación del nitrato de cromo (TN), que es la temperatura límite superior que permite que el nitrato comience su precipitación en el equilibrio, es 1.000°C o menos.

Efectos ventajosos de la invención

35 De acuerdo con la anterior realización (1) de la presente invención, se puede proporcionar un acero inoxidable dúplex, que tiene una resistencia a la corrosión equivalente a la un tipo estándar de acero inoxidable dúplex, tal como el SUS329J3L, y que ha mitigado el inconveniente de su utilización como material estructural mediante la supresión de la disminución de la resistencia a la corrosión en la zona afectada por el calor de la soldadura, que es uno de los principales inconvenientes del acero inoxidable dúplex que contiene una gran cantidad de N, para reducir
 40 lo más posible la utilización de elementos de aleación de alto coste, tales como el Ni y el Mo. A consecuencia de ello, se puede ampliar la utilización del mismo mediante la sustitución, con un bajo coste, del acero inoxidable

austenítico, lo que supone una gran contribución a la industria.

De acuerdo con la presente invención, mediante la adición de una cantidad muy pequeña de Nb se puede suprimir aún más la disminución de la resistencia a la corrosión en la zona afectada por el calor de la soldadura debida a la precipitación de nitruro.

- 5 De acuerdo con la presente invención, se puede mejorar aún más la resistencia a la corrosión y la tenacidad del material base, al tiempo que se suprime la disminución de la resistencia a la corrosión en la zona afectada por el calor de la soldadura del acero, mediante la adición de Co: 0,02 a 1,00%.

10 De acuerdo con la presente invención, se puede mejorar la trabajabilidad en caliente, al tiempo que se suprime la disminución de la resistencia a la corrosión en la zona afectada por el calor de la soldadura del acero, mediante la adición de B: 0,0040% o menos.

De acuerdo con la presente invención, se puede mejorar la resistencia a la corrosión, al tiempo que se suprime la disminución de la resistencia a la corrosión en la zona afectada por el calor de la soldadura y la disminución de la tenacidad del acero, mediante la adición de al menos uno de los elementos Ti, Zr, Ta, W y Sn, dentro de los intervalos reivindicados.

- 15 De acuerdo con la anterior realización (2) de la presente invención, se puede suprimir aún más la disminución de la resistencia a la corrosión.

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La Figura 1 es un gráfico que representa el historial térmico de un tratamiento térmico que simula un ciclo de calor de soldadura.

- 20 [Figura 2] La Figura 2 es un gráfico que representa el intervalo de condiciones para una buena resistencia a la corrosión en la ZAC.

Descripción de las realizaciones

A continuación se describe en detalle la presente invención.

- 25 En primer lugar, se describen las razones que subyacen detrás de la limitación en la realización (1) de la presente invención. Al respecto, % en relación a un componente indica % en masa.

El contenido de C se limita a 0,06% o menos, con el fin de garantizar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable. Si el contenido supera 0,06%, se forma carburo de Cr, lo que empeora la resistencia a la corrosión. Preferiblemente, es 0,04% o menos. Mientras tanto, si el contenido se reduce extremadamente, aumenta el coste considerablemente, y por esta razón su límite inferior es 0,001%.

- 30 El Si se añade en 0,1% o más, para la desoxidación. Sin embargo, si se añade más de 1,5%, la tenacidad empeora. Por esta razón, el límite superior se limita a 1,5%. El intervalo preferido es de 0,2 a 1,0%.

35 Puesto que el Mn aumenta la fase austenita en el acero inoxidable dúplex y suprime la formación de martensita inducida por deformación, lo que mejora la tenacidad, y aumenta aún más la solubilidad sólida del nitrógeno, lo que suprime la precipitación del nitruro en la soldadura, se añade en una cantidad de 2,0% o más. Sin embargo, si se añade más de 4,0%, la resistencia a la corrosión empeora. Por esta razón el límite superior se limita a 4,0%. El intervalo preferido es más de 2,0% y menos de 3,0%.

Puesto que el P, que es un elemento que inevitablemente está contenido en el acero, empeora la trabajabilidad en caliente, su contenido se limita a 0,05% o menos. Preferiblemente, es 0,03% o menos. Por otra parte, si se reduce mucho su contenido, el coste aumenta mucho, y por esta razón su límite inferior es 0,005%.

- 40 Puesto que el S, que, de manera similar al P, es un elemento que inevitablemente está contenido en el acero, empeora la trabajabilidad en caliente, la tenacidad y también la resistencia a la corrosión, su contenido se limita a 0,005% o menos. Preferiblemente, es 0,002% o menos. Por otra parte, si se reduce excesivamente su contenido, el coste aumenta mucho, y por esta razón su límite inferior es 0,0001%.

45 El Cr es un elemento que se requiere fundamentalmente para garantizar resistencia a la corrosión, y es uno de los tres elementos que aumentan el valor de PI, de acuerdo con la siguiente fórmula 1. Puesto que es un elemento de aleación de un coste relativamente bajo, su contenido de acuerdo con la presente invención es 23,0% o más. Por otra parte, es un elemento que sirve para aumentar la fase ferrita y, si su contenido es superior a 27,0%, la cantidad de ferrita se vuelve excesiva en el sistema de una composición de acuerdo con la presente invención, y la resistencia a la corrosión y la tenacidad empeoran. Por esta razón, se establece que el contenido de Cr esté entre 23,0% y 27,0%. El intervalo preferido es más de 24,0% y menos del 26,0%.

50
$$PI = Cr + 3,3Mo + 16N \quad (\text{Fórmula 1})$$

en donde la denominación de cada elemento representa el contenido del mismo en % en masa.

El Ni es un elemento que sirve para aumentar la fase austenita en el acero inoxidable dúplex, y en el sistema de una composición de acuerdo con la presente invención se añade en un contenido de 2,0% o más para garantizar la fase austenita, también para mejorar la tenacidad mediante la supresión de la formación de martensita inducida por deformación, y para garantizar la resistencia a la corrosión frente a diversos ácidos. Por otra parte, puesto que es un elemento de aleación caro, su contenido se reduce en la medida de lo posible de acuerdo con la presente invención, y es 6,0% o menos. El intervalo preferido es más de 3,0% y menos de 5,5%.

El Mo es uno de los tres elementos que aumentan el valor de PI, y un elemento muy eficaz para mejorar en gran medida la resistencia a la corrosión del acero inoxidable. Su contenido es 0,5% o más para garantizar el valor de PI de acuerdo con la presente invención. Por otra parte, puesto que es un elemento muy caro, su contenido se limita en la medida de lo posible de acuerdo con la presente invención, y el límite superior se ha establecido en 2,5% o menos. El intervalo preferido es más de 1,0% y menos de 2,0%.

El Cu es un elemento eficaz para aumentar la fase austenita en el acero inoxidable dúplex, de manera similar al Ni, mejorar la tenacidad mediante la supresión de la formación de martensita inducida por deformación, y para garantizar la resistencia a la corrosión frente a diversos ácidos. Además, puesto que es un elemento de aleación menos costoso que el Ni, se añade en un contenido de 0,5% o más de acuerdo con la presente invención. Por otra parte, si su contenido supera el 3,0%, la trabajabilidad en caliente empeora, y por esta razón el límite superior se establece en 3,0%. Un intervalo preferido es más de 0,6% y menos de 2,0%, un intervalo más preferido es más de 0,8% y menos de 1,5%, y un intervalo especialmente preferido es más de 1,0% y menos de 1,5%.

El V es un elemento importante a ser añadido de acuerdo con la presente invención. Una adición de 0,05% o más es necesaria para disminuir la actividad del N y retrasar la precipitación del nitruro. Por otra parte, puesto que una adición que supera el 0,25% disminuye la tenacidad en la ZAC mediante la precipitación de nitruro de V, el límite superior se establece en 0,25%. El intervalo preferido es 0,06% a 0,20%.

El Al es un elemento importante para la desoxidación del acero, y para reducir el oxígeno en el acero se requiere que su contenido sea 0,003% o más. Por otra parte, puesto que el Al es un elemento con una afinidad relativamente alta con el N, su adición excesiva empeora la tenacidad del material base mediante la formación de AlN. Aunque su magnitud también depende del contenido de N, si el Al supera 0,045%, la tenacidad disminuye significativamente. Por esta razón, el límite superior de su contenido se establece en 0,045%. Preferiblemente, su contenido es 0,030% o menos.

El O es un elemento perjudicial que forma óxidos, que son inclusiones no metálicas importantes, y un contenido excesivo empeora la tenacidad. Además, si se forma una gruesa aglomeración de óxido, puede provocar un defecto superficial. Por esta razón, el límite superior de su contenido se establece en 0,007%. Preferiblemente, el contenido es 0,005% o menos. Por otra parte, si su contenido se reduce extremadamente, el coste aumenta considerablemente, y por esta razón su límite inferior es 0,0005%.

El N es un elemento eficaz para mejorar la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión mediante la formación de una solución sólida en la fase austenita, así como para aumentar la fase austenita en el acero inoxidable dúplex, y es especialmente importante para aumentar el valor de PI de la fase austenita. Por esta razón, se añade en 0,20% o más. Por otra parte, si el contenido supera 0,28%, se vuelve prácticamente imposible hacer que el valor de NI sea 100 o más, por esta razón, el límite superior de su contenido se establece en 0,28%. El contenido preferido es 0,22 a 0,26%.

Puesto que el acero dúplex de acuerdo con la presente invención se convierte en un sistema de componentes de alto contenido en N y alto contenido en austenita, la trabajabilidad en caliente es inferior a la del acero inoxidable dúplex convencional, de modo que, sin ninguna contramedida, puede tener lugar fisuración en los bordes, etc., en la laminación en caliente. En relación con esto, cualquiera de los elementos, Ca, Mg y REM, sirve para mejorar la trabajabilidad en caliente del acero, y con este propósito se añade uno, dos o más de los mismos. Por otra parte, la adición excesiva de cualquiera de ellos empeora la trabajabilidad en caliente, y por esta razón el límite superior de su contenido se establece de la siguiente manera. A saber, es 0,0050% para el Ca y el Mg, y 0,050% para los REM, respectivamente. En este sentido, REM indica el contenido total de elementos de las tierras raras de la serie de los lantánidos, tales como el La y el Ce. Puesto que se puede obtener un efecto estable con respecto al Ca y el Mg a partir de 0,0005%, el intervalo preferido, tanto para el Ca como para el Mg, es 0,0005 a 0,0050%; y puesto que se puede obtener un efecto estable con respecto a los REM a partir de 0,005%, el intervalo para los REM es 0,005 a 0,050%.

Con el fin de obtener unas buenas propiedades para el acero dúplex de acuerdo con la presente invención, es necesario hacer que la relación de área de la fase austenita esté en el intervalo de 40 a 70%. Si es menos de 40%, la tenacidad es insuficiente, y si supera el 70%, pueden aparecer inconvenientes en la trabajabilidad en caliente y en la fisuración por corrosión bajo tensión. En ambos casos, la resistencia a la corrosión se vuelve escasa.

Con respecto al acero de acuerdo con la presente invención, es mejor aumentar tanto como sea posible la fase austenita, que tiene un alto límite de solubilidad en estado sólido para el nitrógeno, con el fin de suprimir en la

medida de lo posible la disminución de la resistencia a la corrosión y la tenacidad mediante la precipitación del nitruro. En el caso de que la condición de temperatura para el tratamiento térmico en solución se fije en una condición habitual para el acero dúplex de aproximadamente 1.050°C, se puede lograr garantizar la cantidad de austenita mediante el control de la relación de los elementos que aumentan la fase austenita y los elementos que aumentan la fase ferrita, dentro del intervalo prescrito de acuerdo con la presente invención.

A continuación, el valor de PI, expresado mediante la siguiente fórmula 1, se establece entre 30 y 38. En la bibliografía de patentes 7, etc., también se describe el valor de PI, que es un índice preponderante que indica la resistencia a la corrosión por picaduras de un acero inoxidable. Puesto que un objeto de la presente invención es proporcionar un acero inoxidable que tenga una resistencia a la corrosión equivalente al acero SUS329J3L, que es uno de los aceros inoxidables dúplex utilizados más generalmente, el límite inferior se establece en 30 para garantizar un valor de PI equivalente al del acero. Por otra parte, puesto que el valor de PI alcanzable en un sistema de una composición de acuerdo con la presente invención, al tiempo que se garantiza (Cr +Mo) /N, es como máximo 38, el límite superior se establece en 38.

$$PI = Cr + 3,3Mo + 16N \quad (\text{Fórmula 1})$$

en donde la denominación de cada elemento representa el contenido del mismo en % en masa.

A continuación, el valor de NI, expresado mediante la siguiente fórmula 2, se establece entre 100 y 140. El valor de NI es un índice del grado de retraso en la precipitación de nitruro de cromo en conexión con la relación entre el Cr, el Mo y el N. Si el valor es 100 o más, la precipitación puede permanecer en un nivel exento de problemas con el patrón térmico de la Figura 1, que se corresponde con la zona afectada por el calor de la soldadura con un aporte de calor en la soldadura de 3,5 kJ/mm, adecuado para una soldadura por arco sumergido. Por otra parte, si el valor supera 140, N es relativamente escaso y se produce un problema, tal como la disminución de la cantidad de acero γ (cantidad de austenita) y la disminución de la resistencia a la corrosión en la fase austenita, y por esta razón el límite superior se establece en 140. Preferiblemente, el valor de NI es 100 a 125.

$$NI = (Cr + Mo) / N \quad (\text{Fórmula 2})$$

en donde la denominación de cada elemento representa el contenido del mismo en % en masa.

A continuación, el valor estimado de la temperatura de precipitación de equilibrio para la fase austenita (γ_{pre}), de acuerdo con la siguiente fórmula 3, que es un índice para evaluar la fuerza motriz para la precipitación de la fase austenita durante el enfriamiento después de la soldadura, se establece entre 350 y 1.450. Cuanto mayor sea la γ_{pre} , más fácil se forma la fase austenita.

La fórmula se dedujo mediante el cálculo del equilibrio utilizando el software de cálculo termodinámico "Thermo-Calc" (marca registrada), mediante el Thermo-Calc Software AB, y se modificó mediante experimentación.

Aunque la γ_{pre} supera el punto de fusión (que varía de acuerdo con la composición y que está comprendido entre 1.400 y 1.500°C) en el lado de alta temperatura, puesto que su valor se utilizó en la presente invención como un índice para evaluar la fuerza motriz en la fase austenita, este valor se extrapola virtualmente.

Como se ha descrito anteriormente, la disminución de la resistencia a la corrosión en la zona afectada por el calor de la soldadura es provocada por la formación de una zona de agotamiento del cromo en los contornos de los granos α , por medio de la precipitación de Cr₂N durante el enfriamiento desencadenado por la disminución de la cantidad de austenita mediante el calor de la soldadura. Por esta razón, se puede evitar la disminución de la resistencia a la corrosión mediante la supresión de la precipitación de Cr₂N, por medio de la combinación de garantizar el valor mínimo de γ_{pre} y controlar (Cr +Mo) /N.

Para la invención, se ha llevado a cabo un experimento de acuerdo con la simulación de la soldadura de la Figura 1, y se ha confirmado que la cantidad de austenita en la soldadura se corresponde con la γ_{pre} de la fórmula 3, y se puede obtener una resistencia a la corrosión suficiente si esta última es 1.350 o mayor. Por el contrario, si la misma supera 1.450, la fase austenita se hace excesiva y pueden aparecer inconvenientes en la fisuración por corrosión bajo tensión o en la trabajabilidad en caliente. El intervalo preferido es 1.370 a 1.430.

$$\gamma_{pre} = -15Cr - 28Si - 12Mo + 19Ni + 4Mn + 19Cu + 770N + 1.160C + 1.475 \quad (\text{Fórmula 3})$$

en donde la denominación de cada elemento representa el contenido del mismo en % en masa.

A continuación, se describen las razones que subyacen detrás de la limitación del contenido de Nb en la presente invención.

Como se ha descrito anteriormente, el Nb es un elemento eficaz para disminuir la actividad del N y suprimir la precipitación del nitruro, y es añadido opcionalmente.

Sin embargo, se debe tener cuidado con su empleo, debido a que, como su afinidad con el N es relativamente alta,

la adición de una pequeña cantidad provoca la precipitación del nitruro de Nb. Mediante una adición del mismo que no supere el límite superior obtenido mediante la expresión de relación con el N, para garantizar que la cantidad añadida no supere el límite de solubilidad sólida, se puede reforzar aún más el efecto del V. Para obtener este efecto, se requiere que el Nb se añada en un 0,02% o más. Sin embargo, si se añade en exceso, el nitruro de Nb precipita, poniendo en riesgo la tenacidad, incluido el material base, y por esta razón se requiere que el contenido sea 0,08% o menos.

Además, mediante la adición de Nb, con el fin de hacer que el valor de la siguiente fórmula 4 para calcular el llamado producto de solubilidad sólida sea de 0,003 a 0,015, se puede obtener el efecto anterior sin afectar negativamente a la tenacidad.

10 Nb xN (Fórmula 4)

en donde la denominación de cada elemento representa el contenido del mismo en % en masa.

A continuación, se describen las razones que subyacen detrás de la limitación del contenido de Co en la presente invención.

15 El Co es un elemento eficaz para mejorar la tenacidad y la resistencia a la corrosión en el acero, y se añade opcionalmente. Si el contenido es menor de 0,02%, el efecto es mínimo, y si el contenido es superior a 1,00%, ya no puede ejercer un efecto compatible con el aumento del coste, puesto que es un elemento caro. Por esta razón, cuando es añadido, su contenido se establece entre 0,02 y 1,00%. Desde el punto de vista del coste, el intervalo preferido es de 0,02 a menos de 0,30%.

20 A continuación, se describen las razones que subyacen detrás de la limitación del contenido de B en la presente invención.

25 El B es un elemento que sirve para mejorar la trabajabilidad en caliente del acero, y se añade opcionalmente. Mediante la adición de preferiblemente 0,0003% o más, se puede aumentar de forma estable la resistencia de los contornos de los granos y se puede mejorar la trabajabilidad en caliente. Sin embargo, mediante una adición excesiva, la trabajabilidad en caliente es afectada también por un excesivo precipitado de boruro, y por esta razón el límite superior se establece en 0,0040%.

A continuación, se describen las razones de las limitaciones en el contenido de Ti, Zr, Ta, W y Sn en la presente invención.

30 Mediante la adición de Ti, Zr y Ta, se puede suprimir la influencia negativa sobre la resistencia a la corrosión del C y el S, pero mediante la adición excesiva de los mismos aparece una influencia negativa, tal como una disminución de la tenacidad. Por esta razón, con motivo de una adición opcional, los contenidos se limitan a:

$Ti \leq 0,05\%$, $Zr \leq 0,02\%$ y $Ta \leq 0,07\%$.

El W es un elemento añadido opcionalmente para mejorar adicionalmente la resistencia a la corrosión del acero inoxidable dúplex, y, puesto que es un elemento caro y la adición excesiva conduce a un aumento del coste, el contenido se limita a 1,0% o menos.

35 El Sn es un elemento opcional para mejorar adicionalmente la resistencia a los ácidos, y desde el punto de vista de la trabajabilidad en caliente se puede añadir hasta el límite superior de 0,1%.

Mientras tanto, los contenidos de Ti, Zr, Ta, W y Sn, capaces de ejercer los efectos de forma estable son, respectivamente, 0,001% o más, 0,003% o más, 0,01% o más, 0,05% o más y 0,05% o más.

40 A continuación, se describen las razones que subyacen detrás de la limitación en la realización (2) de la presente invención.

45 La temperatura de precipitación del nitruro de cromo (TN), que es la temperatura límite superior que permite que el nitruro comience su precipitación en el equilibrio, es un valor característico determinado experimentalmente. Un material de acero, que ha sido sometido a un tratamiento térmico en solución, se somete posteriormente a un tratamiento de homogeneización dentro de 800 a 1.100°C, durante 20 minutos, y luego a un enfriamiento por agua durante 5 segundos, y se mide la cantidad de precipitado de nitruro de cromo en el material de acero después del enfriamiento, de acuerdo con el método de análisis de extracción electrolítica de residuos para una inclusión no metálica descrito en detalle en el ejemplo. La TN se establece como la mínima temperatura de las temperaturas del tratamiento de homogeneización, en la que la cantidad de Cr residual es 0,03% o menos. Cuanto menor sea la TN, más se limita el intervalo de temperatura en el que precipita el nitruro de cromo para la temperatura menor, y se suprime la velocidad de precipitación o la cantidad de precipitado de nitruro de cromo.

50 La temperatura del tratamiento de homogeneización, como anteriormente, se establece entre 800 y 1.100°C, debido a que este intervalo es un intervalo de temperatura predominante en la ZAC durante el enfriamiento después del calentamiento por la soldadura. La presente invención aplica este intervalo de temperatura, con el fin de que el

nitruro de cromo no precipite durante el enfriamiento después del calentamiento por la soldadura practicado generalmente.

5 Además, la temperatura del tratamiento de homogeneización se establece en 20 minutos, como un período de tiempo en el que el nitruro de cromo alcanza el equilibrio de una forma adecuada. Si es menos de 20 min, se corresponde con una zona donde la fluctuación de la cantidad de precipitado es significativa y apenas se puede obtener una reproducibilidad de las mediciones; y si supera los 20 minutos, la medición requiere un largo período de tiempo. Por esta razón, desde el punto de vista de garantizar la reproducibilidad mediante dejar un tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio del nitruro de cromo, la temperatura del tratamiento de homogeneización puede superar los 20 minutos.

10 Si pasa mucho tiempo desde el tratamiento de homogeneización hasta el enfriamiento por agua, la temperatura del material de acero disminuye gradualmente y, finalmente, el nitruro de cromo precipita, dando lugar a un valor de la cantidad de nitruro de cromo diferente al de la temperatura medida pretendida. En consecuencia, el material de acero se ha de someter al enfriamiento por agua dentro de 5 segundos desde el tratamiento de homogeneización.

15 Además, la razón por la que la TN se establece como la temperatura mínima entre las temperaturas en las que la cantidad de Cr residual es 0,03% o menos, es que la cantidad de residuo de 0,03% o menos se confirma, mediante experimentos, como la cantidad de precipitado que no ejerce una influencia negativa sobre la resistencia a la corrosión o la tenacidad.

20 Con respecto a la supresión de la precipitación de nitruro de cromo en la soldadura como un objeto de la presente invención, puesto que se puede suprimir la precipitación rápida del nitruro, como se ha descrito anteriormente, mediante el control del valor de NI en un entorno de alto contenido en Cr y Mo, de acuerdo con la presente invención, si la TN se diseña para que sea 1.000°C o menos, aunque no es un requisito previo, se puede mejorar aún más la fiabilidad relativa a la propiedad de precipitación del nitruro. Preferiblemente, es 960°C o menos.

25 Para la disminución de la TN es eficaz disminuir la cantidad de N, sin embargo, una disminución extrema de la cantidad de N conlleva también una disminución de la relación de la fase austenita y una disminución de la resistencia a la corrosión de la soldadura. Por esta razón, es necesario diseñar apropiadamente el contenido de Ni, Mn y Cu, que son unos elementos que sirven para la formación de la fase austenita, y el contenido de N.

Además, aunque la TN disminuye al disminuir el contenido de N, el acero de acuerdo con la presente invención contiene 0,20% o más de N para mejorar la resistencia a la corrosión, y en este caso la TN casi no se puede disminuir por debajo de 800°C. Por consiguiente, el límite inferior de la TN se ha establecido en 800°C.

30 El material de acero inoxidable de baja aleación dúplex de acuerdo con la presente invención se puede producir mediante recalentar, de 1.100 a 1.250°C, un lingote o un planchón de un acero inoxidable dúplex que tiene cualquiera de las composiciones descritas anteriormente, y laminar en caliente a una temperatura de acabado de 700 a 1.000°C, y mediante tratar térmicamente el acero, después de la laminación en caliente, a una temperatura de tratamiento térmico de 900 a 1.100°C, durante el tiempo de homogeneización requerido para garantizar las propiedades del material base, en función del espesor del material (por ejemplo, para un material de 10 mm de espesor, 2 a 40 minutos), seguido de un enfriamiento.

Ejemplos

40 A continuación se describen unos ejemplos. En la Tabla 1 se muestran las composiciones químicas de los aceros de muestra. Otros componentes no descritos en la Tabla 1 son el Fe y los elementos de las impurezas inevitables. Además, en la Tabla 1, el valor PI, el valor NI y γ_{pre} representan, respectivamente:

$$PI = Cr + 3,3Mo + 16N \quad (\text{Fórmula 1})$$

$$NI = (Cr + Mo) / N \quad (\text{Fórmula 2})$$

$$\gamma_{pre} = -15Cr - 28Si - 12Mo + 19Ni + 4Mn + 19Cu + 770N + 1.160C + 1.475 \quad (\text{Fórmula 3})$$

En las fórmulas anteriores, la denominación de cada elemento representa el contenido del mismo en % en masa.

45 La temperatura de precipitación del nitruro de cromo TN de la tabla se determina de acuerdo con el siguiente procedimiento:

(a) Se trató una probeta de acero de 10 mm de espesor bajo las siguientes condiciones para un tratamiento térmico en solución.

50 (b) Se llevó a cabo un tratamiento de homogeneización a una temperatura dada entre 800 y 1.100°C, durante 20 minutos, luego, dentro de 5 segundos, se continuó con un enfriamiento por agua.

(c) Se pulió la capa superficial de la probeta de acero enfriado con un abrasivo de grano 500.

(d) Se cortó una muestra de 3 g y la matriz de la misma se disolvió en una solución no acuosa (3% de ácido maleico +1% de cloruro de tetrametilamonio +el resto de metanol) mediante electrólisis (voltaje constante de 100 mV).

(e) Se filtró el residuo (precipitado) mediante un filtro con poros de 0,2 µm, y se extrajo el precipitado.

5 (f) Se analizó la composición química del residuo para determinar el contenido de cromo. El contenido de cromo en el residuo se utilizó como un índice de la cantidad de precipitado de nitruro de cromo.

(g) Se determinó la TN, con el cambio de la temperatura de tratamiento de homogeneización en (b), mediante la búsqueda de la temperatura mínima entre las temperaturas del tratamiento de homogeneización que proporcionan un contenido de cromo en el residuo de 0,03% o menos.

10 Una casilla en blanco indica "sin adición" o "nivel de impurezas". En la tabla, REM indica los elementos de las tierras raras de la serie de los lantánidos, y el contenido se refiere al contenido total de los elementos.

15 Los aceros con sus componentes se fundieron en un crisol de MgO, en un horno de laboratorio de inducción al vacío de 50 kg, y se moldearon en forma de lingotes planos de acero de aproximadamente 100 mm de espesor. El material para la laminación en caliente se fabricó a partir de la parte principal del lingote de acero, se calentó a una temperatura de 1.180°C durante 1 a 2 horas, y se laminó en caliente bajo la condición de una temperatura de acabado de 950 a 850°C, para obtener una plancha de acero laminada en caliente de 12 mm de espesor por aproximadamente 700 mm de longitud. En relación con esto, se llevó a cabo un enfriamiento por pulverización, desde el estado inmediatamente después de la laminación, donde la temperatura del material de acero era de 800°C o más, hasta 200°C o menos. El tratamiento térmico en solución final se llevó a cabo bajo las condiciones de homogeneización a 1.050°C, durante 20 minutos, seguido de un enfriamiento por agua.

20 Se llevó a cabo un experimento de soldadura utilizando como material el planchón de acero producido de este modo. El material de ensayo se preparó para proporcionar una única ranura biselada con un ángulo de bisel de 35°, y una cara de la raíz de 1 mm, y se llevó a cabo un experimento de soldeo mediante soldadura por arco sumergido. Se preparó una unión soldada utilizando como material el planchón de acero de 12 mm y un cordón de soldadura comercial con un cordón de 4,0 mm de diámetro fabricado con una composición de metal similar al acero JIS SUS329J3L, bajo las condiciones de corriente de soldeo: 520 a 570 A, voltaje del arco: 30 a 33 V, y velocidad de soldeo: 30 a 33 cm/minuto.

25 Las propiedades características del planchón de acero obtenido de este modo, y de la unión soldada, se evaluaron de la manera siguiente.

30 Con respecto a la trabajabilidad en caliente, la mayor longitud de fisuración en los bordes, en aproximadamente 700 mm de material laminado, se definió como longitud de fisuración en los bordes, y se consideró como buena si era de 10 mm o menos.

35 Con respecto a la propiedad de impacto del material base, cada una de las 3 piezas de probeta Charpy con muesca en V del tipo 4, según la norma JIS, se cortó perpendicularmente a la dirección de laminación, en donde la muesca se fabricó de modo tal que la rotura se propagara en la dirección de laminación, se midieron los valores de impacto en una máquina de ensayo con una energía máxima nominal de 500 J a -20°C, y se consideró como bueno 150 J/cm² o más.

40 Con respecto a la relación de área de la fase austenita, se midió la relación de área de la fase ferrita mediante pulir una sección transversal paralela a la dirección de laminación en un estado asignado al de una superficie de espejo, atacar electrolíticamente la misma en una solución acuosa de KOH, y llevar a cabo un análisis de imagen mediante observación bajo un microscopio luminoso, y el resto se estableció como la relación de área de la fase austenita.

45 Además de evaluar la resistencia a la corrosión, las muestras tomadas a partir de las capas superficiales del material base y la unión soldada (que incluían todo el material base, la ZAC y el metal de soldadura) se pulieron con un abrasivo de grano 600, y se midió la temperatura crítica de picaduras (CPT, siglas del inglés "critical pitting temperature") mediante un ensayo de inmersión en cloruro férrico, de acuerdo con el método E de la norma ASTM G48. En el caso del material base, se consideró como buena 30°C o más, y en el caso de la unión soldada, se consideró como buena 20°C o más.

Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

Los aceros de acuerdo con la presente invención presentaron unos buenos valores de fisuración en los bordes del material laminado, propiedad de impacto, CPT y CPT en la ZAC de la soldadura del material base.

50 Con respecto a la trabajabilidad en caliente, cuando el P, el S o el Cu fueron excesivos, la fisuración en los bordes de la placa laminada en caliente superó 10 mm (aceros N° J, K y Q).

Además, cuando no se añadieron Ca, Mg y REM (N° X), o, por el contrario, se añadieron en exceso (N° Y, Z y AA), empeoró de manera similar la trabajabilidad en caliente.

Además, cuando se añadió B o Sn en exceso (Nº AD y AH), el resultado fue el mismo que el anterior.

Además, cuando la relación de área de la fase austenita fue muy alta (Nº D y AJ), la fisuración en los bordes fue superior a 10 mm. Esto se debe a que la γ_{pre} del Nº D era muy alta.

5 Con respecto a la tenacidad del material base, los aceros Nº G, K, S, AB, AE, AF y AG, que contenían una cantidad excesiva de Si, S, Al, Nb, Ti, Zr o Ta, presentaron unos valores por debajo de 200 J/cm² y no fueron aceptables. En el caso del Nº CA, el valor absoluto del contenido de Nb era pequeño, pero Nb xN fue 0,017, lo que superó el intervalo de acuerdo con la presente invención (Nb xN: 0,003 a 0,015), y la tenacidad fue escasa. En este sentido, el Nb xN del acero Nº 4 de acuerdo con la presente invención fue 0,013, y el Nb xN del acero Nº 13 de acuerdo con la presente invención fue 0,014.

10 Por el contrario, también en el caso del Nº L, que contenía muy poco Ni, la tenacidad fue escasa.

Además, para los aceros Nº F y R, que contenían muy poco Si o Al, debido a una desoxidación insuficiente, el contenido de O resultó alto y la gran cantidad de inclusiones originó una tenacidad escasa.

Además, para el Nº AI, en el que cantidad de austenita era muy pequeña, la tenacidad fue escasa.

15 Con respecto a la resistencia a la corrosión del material base, los aceros Nº E, I y K, que contenían una cantidad excesiva de C, Mn o S, y los aceros Nº M, O y T, que contenían muy poco Cr, Mo o N, presentaron una CPT menor de 30°C y no fueron aceptables.

20 Con respecto a la resistencia a la corrosión de la ZAC, cuando el valor de NI y la γ_{pre} estaban dentro del intervalo prescrito, como se representa en la Figura 2, la CPT fue 20°C, o más, lo que representa una buena propiedad. Por otra parte, no fueron aceptables los aceros Nº E, I, K, M, O y T, con materiales base escasos, los Nº A y B, con valores de NI fuera de especificaciones, y el Nº C, con una γ_{pre} muy baja.

Además, el Nº V, con muy poca cantidad de adición de V, tampoco fue aceptable.

25 Para los Nº H y L, con muy poco Mn o Ni, y los Nº N y U, con mucho Cr o N, la resistencia a la corrosión se puso en riesgo por la precipitación de nitruro. Lo mismo sucedió para el Nº AI, con una cantidad muy pequeña de austenita. Mientras tanto, para el Nº P, que contenía muy poco Cu, la resistencia a los ácidos empeoró significativamente en comparación con otros materiales.

Como es evidente a partir de los ejemplos anteriores, se ha dejado bien sentado que de acuerdo con la presente invención se puede obtener un acero inoxidable dúplex superior en resistencia a la corrosión de la soldadura.

ES 2 581 279 T3

AH	0.025	0.45	2.03	0.011	0.0001	3.77	24.77	1.50	1.55	0.019	0.259	0.124	0.0007						0.022		0.20	338	101.5	1.411	978
AI	0.007	0.40	2.15	0.026	0.0016	2.39	23.88	1.60	1.71	0.017	0.222	0.104	0.0023	0.0016	0.0024				0.0018			32.7	114.8	1.352	979
AJ	0.037	0.32	2.58	0.021	0.0012	4.35	24.72	1.24	1.98	0.015	0.253	0.093	0.0045		0.0007							32.9	102.6	1.449	927

ES 2 581 279 T3

[Tabla 2]

Acero N°	(Material base)				(Unión soldada)		Observaciones
	Fisuración de los bordes (mm)	Relación de área de la fase austenita (%)	Valor de impacto vE-20 (J/cm ²)	CPT (°C)	Relación de área de la fase austenita (%)	CPT (%)	
1	7	42	333	40	46	30	Ejemplo de la presente invención
2	5	42	312	40	49	25	"
3	3	43	337	45	50	30	"
4	1	50	319	40	40	20	"
5	3	49	377	40	50	25	"
6	4	58	320	40	49	30	"
7	5	46	373	45	43	25	"
8	3	50	273	35	42	20	"
9	2	58	346	30	44	20	"
10	8	62	588	35	63	30	"
11	5	41	298	35	45	20	"
12	4	40	233	40	40	20	"
13	3	41	418	40	48	25	"
14	6	61	534	40	55	30	"
16	8	67	522	35	63	25	"
17	3	63	498	40	56	25	"
18	7	49	270	45	47	25	"
19	5	59	278	40	49	25	"
20	6	43	314	45	37	25	"
21	4	51	450	35	51	30	"
A	2	40	471	35	35	<u>15</u>	Ejemplo comparativo
B	7	67	274	30	62	<u>15</u>	"
C	6	40	220	35	37	<u>15</u>	"
D	<u>15</u>	<u>73</u>	568	35	69	25	"
E	6	57	262	<u>25</u>	64	<u>10</u>	"
F	5	46	<u>138</u>	40	45	25	"
G	7	50	<u>121</u>	30	36	20	"
H	4	61	332	30	50	<u>5</u>	"
I	6	49	510	<u>25</u>	60	<u>10</u>	"
J	<u>18</u>	48	380	40	42	30	"
K	<u>28</u>	52	<u>144</u>	<u>25</u>	41	<u>15</u>	"
L	2	<u>37</u>	<u>123</u>	35	48	<u>15</u>	"

ES 2 581 279 T3

M	8	64	299	<u>25</u>	53	<u>10</u>	"
N	6	41	407	35	50	<u>15</u>	"
O	6	53	402	<u>25</u>	48	<u>10</u>	"
P	8	53	299	35	42	20	(Resistencia a los ácidos comprometida)
Q	<u>22</u>	70	457	40	62	35	"
R	2	48	<u>113</u>	40	49	20	"
S	4	43	<u>144</u>	35	44	20	"
T	1	60	343	<u>25</u>	50	<u>15</u>	"
U	4	59	409	45	39	<u>15</u>	"
V	9	48	317	40	41	<u>15</u>	"
W	7	51	328	45	39	<u>15</u>	"
X	<u>17</u>	51	<u>185</u>	35	53	20	"
Y	<u>18</u>	45	315	35	41	20	"
Z	<u>22</u>	55	217	40	49	20	"
AA	<u>20</u>	64	492	35	59	20	"
AB	2	45	<u>122</u>	40	47	20	"
AC	7	67	<u>138</u>	35	49	20	"
AD	<u>18</u>	52	379	40	33	20	"
AE	5	49	<u>104</u>	45	40	20	"
AF	6	62	<u>131</u>	40	62	25	"
AG	8	52	<u>139</u>	35	46	20	"
AH	<u>17</u>	56	315	45	59	30	"
AI	2	<u>37</u>	<u>140</u>	35	42	<u>15</u>	"
AJ	<u>19</u>	<u>72</u>	432	35	52	20	"

Aplicabilidad industrial

5 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un acero inoxidable dúplex que tiene una resistencia a la corrosión equivalente a un tipo estándar de acero inoxidable dúplex, tal como el acero SUS329J3L, y que es capaz de mitigar el inconveniente de su empleo como material estructural mediante la supresión de la disminución de la resistencia a la corrosión en la zona afectada por el calor de la soldadura, que es uno de los principales inconvenientes del acero inoxidable dúplex que contiene una gran cantidad de N, para reducir lo más posible la utilización de elementos de aleación de alto coste, tales como el Ni y el Mo. A consecuencia de ello, se puede ampliar la utilización del mismo mediante la sustitución, con un bajo coste, del acero inoxidable austenítico, lo que

10 supone una gran contribución a la industria.

REIVINDICACIONES

1.- Un acero inoxidable de baja aleación dúplex, superior en resistencia a la corrosión de la soldadura, caracterizado por que el acero inoxidable dúplex consiste, en % en masa, en:

- C: 0,001 a 0,06%,
- 5 Si: 0,1 a 1,5%,
- Mn: 2,0 a 4,0%,
- P: 0,005 a 0,05%,
- S: 0,0001 a 0,005%,
- Cr: 23,0 a 27,0%,
- 10 Ni: 2,0 a 6,0%,
- Mo: 0,5 a 2,5%,
- Cu: 0,5 a 3,0%,
- V: 0,05 a 0,25%,
- Al: 0,003 a 0,045%,
- 15 O: 0,0005 a 0,007%, y
- N: 0,20 a 0,28%;

y comprende además uno, dos o más elementos, seleccionados de:

- Ca: 0,0005 a 0,0050%,
- Mg: 0,0005 a 0,0050%, y
- 20 REM:0,005 a 0,050%;

y opcionalmente comprende uno, dos o más elementos, seleccionados de:

- Nb: 0,02 a 0,08%,
- Co: 0,02 a 1,00%,
- B: 0,0040% o menos,
- 25 Ti: 0,05% o menos,
- Zr: 0,02% o menos,
- Ta: 0,07% o menos,
- W: 1,0% o menos, y
- Sn: 0,1% o menos;

30 y siendo el resto Fe e impurezas inevitables;

en donde la relación de área de la fase austenita es 40 a 70%;

el valor de PI, de acuerdo con la siguiente fórmula 1, es 30 a 38;

el valor de NI, de acuerdo con la siguiente fórmula 2, es 100 a 140; y

35 el valor estimado de la temperatura de precipitación de equilibrio para la fase austenita (γ_{pre}), de acuerdo con la siguiente fórmula 3, es 1.350 a 1.450;

$$PI = Cr + 3,3Mo + 16N \quad (Fórmula 1)$$

$$NI = (Cr + Mo) / N \quad (Fórmula 2)$$

ES 2 581 279 T3

$$\gamma_{pre} = -15Cr -28Si -12Mo +19Ni +4Mn +19Cu +770N +1.160C +1.475 \quad (\text{Fórmula 3})$$

y si está presente el Nb, el valor de la siguiente fórmula 4 es 0,003 a 0,015

$$Nb \times N \quad (\text{Fórmula 4})$$

en donde, en las fórmulas, la denominación de cada elemento representa el contenido del mismo en % en masa.

- 5 2.- El acero inoxidable de baja aleación dúplex superior en resistencia a la corrosión de la soldadura de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la temperatura de precipitación del nitruro de cromo (TN), que es el límite superior de temperatura que permite que el nitruro comience su precipitación en el equilibrio, es 1.000°C o menos.

Fig.1

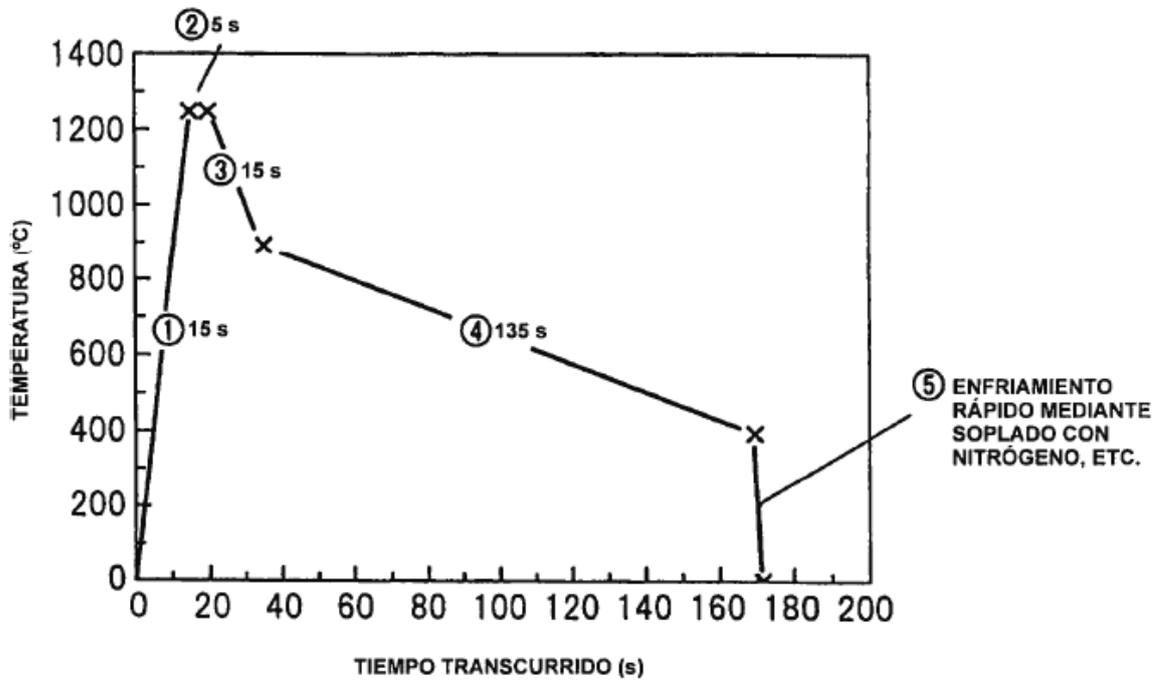


Fig.2

