

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 539**

51 Int. Cl.:

B22F 3/15 (2006.01)

C22C 33/02 (2006.01)

C22C 38/18 (2006.01)

C22C 38/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2014** **E 14187555 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016** **EP 2857126**

54 Título: **Acero para herramientas de trabajo en frío resistente a la corrosión y al desgaste**

30 Prioridad:

02.10.2013 SE 1351164

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

03.11.2016

73 Titular/es:

**UDDEHOLMS AB (100.0%)
683 85 Hagfors, SE**

72 Inventor/es:

**EJNERMARK, SEBASTIAN;
HILLSKOG, THOMAS;
EKMAN, LARS;
ROBERTSSON, RIKARD;
BERGQVIST, VICTORIA;
KARLSSON, JENNY;
DAMM, PETTER;
MOSSFELDT, ULRIKA;
EDVINSSON, ROLAND;
ENGSTRÖM SVENSSON, ANNIKA y
HÖGMAN, BERNE**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 588 539 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 para herramientas de trabajo en frío resistente a la corrosión y al desgaste.

Campo técnico

5 La invención se refiere a acero para herramientas de trabajo en frío resistente a la corrosión y al desgaste, y a un método para elaborar el acero para trabajo en frío y al uso del acero para herramientas de trabajo en frío.

Antecedentes de la invención

10 Los aceros martensíticos para herramientas con aleación de nitrógeno se han introducido recientemente en el mercado y han logrado un interés importante, debido a que combinan una alta resistencia al desgaste con una excelente resistencia a la corrosión. Estos aceros tienen una amplia gama de aplicaciones, tales como el moldeado de plásticos agresivos, para cuchillas y otros componentes en el procesamiento de alimentos y para la reducción de contaminación inducida por corrosión en la industria médica.

15 Los aceros en general se producen mediante pulvimetalurgia. La composición básica del acero en primer lugar se atomiza y posteriormente se somete a tratamiento de nitrogenación con el propósito de introducir la cantidad deseada de nitrógeno en el polvo. Luego el polvo se rellena en una cápsula y se somete a un prensado isostático en caliente (HIP) con el fin de producir un acero isotrópico.

La cantidad de carbono en general se reduce a un nivel muy bajo en comparación con los aceros para herramientas convencionales. Al sustituir la mayoría del carbono por nitrógeno, es posible sustituir los carburos ricos en cromo del tipo M_7C_3 y $M_{23}C_6$ por partículas duras muy estables del tipo nitruros MN.

20 Se logran dos efectos importantes. Primero, la fase relativamente blanda y anisotrópica del carburo M_7C_3 ($\approx 1700\text{HV}$) es reemplazada por la fase muy dura y estable de la fase dura pequeña y uniformemente distribuida del tipo MN ($\approx 2800\text{HV}$). Por lo tanto, se mejora la resistencia al desgaste en la misma fracción de volumen de la fase dura. En segundo lugar, la cantidad de Cr, Mo y N en disolución sólida a la temperatura de endurecimiento se incrementa mucho debido a que se une menos cromo en la fase dura y debido a que los carburos del tipo $M_{23}C_6$ y M_7C_3 no tienen ninguna solubilidad para el nitrógeno. Por consiguiente, queda más cromo en disolución sólida y se fortalece la película superficial de cromo delgada y pasiva, lo que produce un aumento de la resistencia a la corrosión general y a la corrosión por picaduras.

25 En consecuencia, con el fin de obtener buenas propiedades de corrosión, el contenido de carbono se ha limitado a menos de 0,3% C, preferiblemente menos de 0,1% C en el documento DE 42 31 695 A1 y a < 0,12% C en el documento WO 2005/054531 A1.

30 Descripción de la invención

El objeto general de la presente invención es dar a conocer una aleación de acero para herramientas de trabajo en frío con aleación de nitrógeno producida por pulvimetalurgia (PM) que tiene propiedades mejoradas, en particular una buena resistencia a la corrosión en combinación con una alta dureza.

35 Un objeto particular es dar a conocer una aleación martensítica de acero para herramientas de trabajo en frío con aleación de nitrógeno que tiene mejor resistencia a la corrosión con un contenido de cromo fijo.

Otro objeto es dar a conocer un método para producir dicho material.

Los objetos mencionados, además de las ventajas adicionales, se logran hasta un grado importante proporcionando un acero para herramientas de trabajo en frío que tiene la composición expuesta en las reivindicaciones de la aleación.

40 La invención se define en las reivindicaciones.

Descripción detallada

La importancia de los elementos separados y su interacción entre sí, así como también las limitaciones de los ingredientes químicos de la aleación reivindicada se explican resumidamente a continuación. Todos los porcentajes de la composición química del acero se exponen en % (% en peso) en toda la descripción.

45 Carbono (0,3 – 0,8%)

Estará presente en un contenido mínimo de 0,3%, preferiblemente por lo menos 0,35%. Con contenidos mayores de carbono, se formarán carburos del tipo $M_{23}C_6$ y M_7C_3 en el acero. El contenido de carbono, por lo tanto, no deberá

superar el 0,8%. El límite superior para el carbono podrá fijarse en 0,7% o 0,6%. Preferiblemente, el contenido de carbono está limitado a 0,5%. Los intervalos preferidos son 0,32 – 0,48%, 0,35 – 0,45%, 0,37 – 0,44% y 0,38 – 0,42%. En cualquier caso, se debe controlar la cantidad de carbono de manera tal que la cantidad de carburos del tipo $M_{23}C_6$ y M_7C_3 en el acero esté limitada a 10% vol., preferiblemente el acero está libre de dichos carburos.

- 5 El documento US2008/233225 A1 describe un acero fabricado por pulvimetalurgia con una composición química que contiene, en % en peso: 0,01-2 C, 0,6-10 N, 0,01-3,0 Si, 0,01-10,0 Mn, 16-30 Cr, 0,01-5 Ni, 0,01-5,0 (Mo+W/2), 0,01-9 Co, máx. 0,5 S y 0,5-14 (V+Nb/2), en donde los contenidos de N por un lado y de (V+Nb/2) por el otro están equilibrados entre sí de modo tal que los contenidos de estos elementos están dentro de un área definida por las coordenadas A', B', G, H, A', en donde las coordenadas de [N, (V+Nb/2)] son: A: [0,6,0,5]; B': [1,6,0,5]; G: [9,8,14,0]; H: [2,6,14,0] y máx. 7 de (Ti+Zr+Al), equilibran esencialmente solamente hierro e impurezas en cantidades normales. El acero está destinado a ser utilizado en la fabricación de herramientas para moldeado por inyección, moldeado por compresión y extrusión de componentes de plástico, y para herramientas de trabajo en frío, que están expuestas a la corrosión.

Nitrógeno (1,0-2,2%)

- 15 Al contrario del carbono, el nitrógeno no puede incluirse en M_7C_3 . El contenido de nitrógeno debe ser por lo tanto muy superior al contenido de carbono con el fin de evitar la precipitación de carburos M_7C_3 . Con el fin de obtener el tipo y la cantidad deseada de fases duras, el contenido de nitrógeno se equilibra contra los contenidos de los formadores de carburo fuertes, en particular vanadio. El contenido de nitrógeno se limita a 1,0 – 2,2%, preferiblemente 1,1 -1,8% o 1,3 -1,7%.

- 20 (C+N) (1,3-2,2%)

La cantidad total de carbono y nitrógeno es una característica esencial de la presente invención. La cantidad combinada de (C + N) deberá estar en el intervalo de 1,3 – 2,2%, preferiblemente 1,7 – 2,1% o 1,8 – 2,0%.

C/N (0,17-0,50)

- 25 Un equilibrio correcto de carbono y nitrógeno es una característica esencial de la presente invención. Al controlar los contenidos de carbono y nitrógeno, se pueden controlar el tipo y las cantidades de las fases duras. En particular, la cantidad de la fase hexagonal M_2X se reducirá después del endurecimiento. La relación C/N debe ser por lo tanto 0,17 – 0,50. La relación inferior puede ser 0,18, 0,19, 0,20, 0,21, 0,22, 0,23, 0,24 o 0,25. La relación superior puede ser 0,5, 0,48, 0,46, 0,45, 0,44, 0,42, 0,40, 0,38, 0,36 o 0,34. El límite superior puede combinarse libremente con el límite inferior. Los intervalos preferidos son 0,20 – 0,46 y 0,22 – 0,45.

- 30 Cromo (13 - 30%)

Cuando está presente en una cantidad disuelta de por lo menos 11%, el cromo resulta en la formación de una película pasiva en la superficie del acero. El cromo deberá estar presente en el acero en una cantidad entre 13 y 30 % con el fin de dar al acero una buena endurecibilidad y resistencia a la oxidación y corrosión. Preferiblemente, el Cr está presente en una cantidad de más de 16% con el fin de resguardar una resistencia a la corrosión por picaduras.

- 35 El límite inferior se establece de acuerdo con la aplicación a la que esté destinado y podrá ser 17%, 18%, 19%, 20%, 21% o 22%. No obstante, el Cr es un formador de ferrita fuerte y con el fin de evitar la ferrita después del endurecimiento, la cantidad debe ser controlada. Por motivos prácticos, el límite superior puede reducirse a 26%, 24% o incluso 22%. Los intervalos preferidos incluyen 16 - 26%, 18 - 24%, 19 - 21%, 20 - 22% y 21 - 23%.

Molibdeno (0,5 – 3,0%)

- 40 Se sabe que el Mo tiene un efecto muy favorable sobre la endurecibilidad. Se sabe que también mejora la resistencia a la corrosión por picaduras. El contenido mínimo es 0,5%, y puede establecerse hasta 0,6%, 0,7%, 0,8% o 1,0%. El molibdeno es un elemento formador de carburos fuerte y también un formador de ferrita fuerte. El contenido máximo de molibdeno es entonces 3,0%. Preferiblemente, el Mo se limita a 2,0%, 1,7% o incluso 1,5%.

Tungsteno (\leq 1%)

- 45 En principio, el molibdeno puede reemplazarse por tanto como el doble por tungsteno. No obstante, el tungsteno es costoso y además complica el manipuleo de desechos metálicos. La cantidad máxima se limita, por lo tanto, a 1%, preferiblemente 0,2% y lo más preferiblemente no se agrega.

Vanadio (2,0 – 5,0%)

- 50 El vanadio forma nitrocarburos precipitados primarios uniformemente distribuidos del tipo M(N,C) en la matriz del acero. En los presentes aceros, M es principalmente vanadio, aunque pueden estar presentes cantidades significativas de Cr y Mo. El vanadio deberá por lo tanto estar presente en una cantidad de 2-5. El límite superior

ES 2 588 539 T3

puede establecerse en 4,8%, 4,6%, 4,4%, 4,2% o 4,0%. El límite inferior puede ser 2,2%, 2,4%, 2,5%, 2,6%, 2,7%, 2,8%, 2,8% y 2,9%. Los límites superior e inferior se pueden combinar libremente dentro de los límites expuestos en la reivindicación 1. Los intervalos preferidos incluyen 2 - 4%.

Niobio ($\leq 2,0\%$)

- 5 El niobio es similar al vanadio en el sentido que forma nitrocarburos del tipo M(N,C) y puede en principio reemplazar al vanadio, pero requiere el doble de la cantidad de niobio comparado con el vanadio. En consecuencia, la adición máxima de Nb es 2,0%. La cantidad combinada de (V + Nb/2) debe ser 2,0 – 5,0%. No obstante, el Nb produce una forma más angular del M(N,C). La cantidad máxima preferida es por lo tanto 0,5%. Preferiblemente, no se añade nada de niobio.

- 10 Silicio ($\leq 1,0\%$)

El silicio se usa para la desoxidación. El Si está presente en el acero en forma disuelta. El Si es un formador de ferrita fuerte y por lo tanto deberá limitarse a $\leq 1,0\%$.

Manganeso (0,2 – 2,0%)

- 15 El manganeso contribuye a mejorar la endurecibilidad del acero y, junto con el azufre, el manganeso contribuye a mejorar la maquinabilidad, formando sulfuros de manganeso. El manganeso deberá por lo tanto estar presente en un contenido mínimo de 0,2%, preferiblemente por lo menos 0,3%. Con contenidos de azufre mayores, el manganeso previene la fragilidad al rojo en el acero. El acero deberá contener un máximo de 2,0%, preferiblemente un máximo de 1,0% Mn. Los intervalos preferidos son 0,2 – 0,5%, 0,2 – 0,4%, 0,3 – 0,5% y 0,3 – 0,4%.

Níquel ($\leq 5,0\%$)

- 20 El níquel es opcional y puede estar presente en una cantidad de hasta 5%. Otorga al acero una buena endurecibilidad y robustez. Debido al gasto, el contenido de níquel del acero debe limitarse en la mayor medida posible. Por consiguiente, el contenido de Ni se limita a 1%, preferiblemente 0,25%.

Cobre ($\leq 3,0\%$)

- 25 El Cu es un elemento opcional, que puede contribuir a incrementar la dureza y la resistencia a la corrosión del acero. Si se utiliza, un intervalo preferido es 0,02 - 2% y el intervalo más preferido es 0,04 – 1,6%. No obstante, no es posible extraer cobre del acero una vez que ha sido añadido. Esto hace que el manipuleo de chatarra sea radicalmente más difícil. Por este motivo, el cobre normalmente no se añade intencionalmente.

Cobalto ($\leq 10,0\%$)

- 30 El Co es un elemento opcional. Contribuye a aumentar la dureza de la martensita. La cantidad máxima es 10% y, si se añade, una cantidad eficaz es aproximadamente 4 a 6%. No obstante, por motivos prácticos tales como manipuleo de chatarra, el Co no se añade intencionalmente. Un contenido máximo preferido es 0,2%.

Azufre ($\leq 0,5\%$)

- 35 El S contribuye a mejorar la maquinabilidad del acero. Con contenidos de azufre mayores, existe el riesgo de fragilidad al rojo. Asimismo, un alto contenido de azufre puede tener un efecto negativo sobre las propiedades de fatiga del acero. El acero deberá contener entonces $\leq 0,5\%$, preferiblemente $\leq 0,035\%$.

Be, Bi, Se, Mg y REM (metales térreos raros)

Estos elementos pueden añadirse al acero en las cantidades reivindicadas con el fin de mejorar incluso más la maquinabilidad, la trabajabilidad en caliente y/o la soldabilidad.

Boro ($\leq 0,01\%$)

- 40 El B se puede usar para incrementar más la dureza del acero. La cantidad se limita a 0,01%, preferiblemente $\leq 0,004\%$.

Ti, Zr, Al y Ta

Estos elementos son formadores de carburos y pueden estar presentes en la aleación en los intervalos reivindicados para alterar la composición de las fases duras. No obstante, no se añade normalmente ninguno de estos elementos.

- 45 Fases duras

ES 2 588 539 T3

El contenido total de las fases duras MX, M₂X, M₂₃C₆ y M₇C₃ no deberá exceder 50% en vol., en donde M es uno o más de los metales anteriormente especificados, en particular V, Mo y/o Cr, y X es C, N y/o B y en donde los contenidos de dichas fases duras cumplen con los siguientes requerimientos (% en vol.):

5	MX	3-25	preferiblemente 5-20
	M ₂ X	≤ 10	preferiblemente ≤5
	M ₂₃ C ₆ + M ₇ C ₃	≤10	preferiblemente ≤5

10 Más preferiblemente, el contenido de MX es 5-15% en vol., el contenido de M₂X es ≤ 3% en vol. y el contenido de M₂₃C₆ + M₇C₃ es ≤3% en vol. Lo más preferiblemente, el acero está libre del componente M₇C₃.

Equivalente a la resistencia al ataque por picaduras (PRE)

15 El equivalente a la resistencia al ataque por picaduras (PRE) a menudo se usa para cuantificar la resistencia a la corrosión por picaduras de los aceros inoxidable. Un valor superior indica una resistencia mayor a la corrosión por picaduras. Para aceros inoxidable martensíticos con alto contenido de nitrógeno, se puede usar la siguiente expresión

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 30 \% \text{N}$$

20 en donde %Cr, %Mo y %N son los contenidos de equilibrio calculados disueltos en la matriz a la temperatura de austenización (T_A), en donde el contenido de cromo disuelto en austenita es por lo menos 13%. Los contenidos disueltos se pueden calcular con Thermo-Calc para la temperatura de austenización (T_A) real y/o medida en el acero después de templar.

La temperatura de austenización (T_A) oscila entre 950 y 1200 °C, típicamente entre 1080 y 1150°C.

Se desprende del argumento precedente que la composición de austenita a la temperatura de austenización puede tener un efecto considerable sobre la resistencia a la corrosión por picaduras del acero. El límite inferior para el valor PRE calculado puede ser 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32 o 33.

25 Los aceros inoxidable con alto contenido de nitrógeno se basan en un reemplazo del carbono con nitrógeno. Al sustituir la mayor parte del carbono por nitrógeno, es posible sustituir los carburos con alto contenido de cromo de los tipos M₇C₃ y M₂₃C₆ con partículas duras muy estables de nitruros del tipo MN. Por lo tanto, la cantidad de Cr, Mo y N en disolución sólida a la temperatura de endurecimiento aumenta mucho, debido a que se une menos cromo en la fase dura y a que los carburos del tipo M₂₃C₆ y M₇C₃ no tienen ninguna solubilidad para el nitrógeno. Así, queda
30 más cromo en la disolución sólida y la película superficial delgada pasiva y rica en cromo se fortalece, lo que produce un aumento de la resistencia a la corrosión general y a la corrosión por picaduras. Por ende, se espera que la resistencia a la corrosión por picaduras disminuya si el carbono reemplaza parte del nitrógeno. Los aceros inoxidable con alto contenido de nitrógeno que se conocen en la técnica tienen, por lo tanto, un bajo contenido de carbono.

35 No obstante, los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que es posible aumentar la resistencia a la corrosión aumentando el contenido de carbono por encima de 0,3%, como se analizará en relación a los ejemplos.

Producción de acero

40 El acero para herramientas que tiene la composición química reivindicada se puede producir por atomización de gas convencional seguida de nitrógenación del polvo antes de someter a prensado isostático en caliente (HIP). El contenido de nitrógeno en el acero después de la atomización de gas es normalmente menos de 0,2%. El nitrógeno restante se añade por lo tanto durante el tratamiento de nitrógenación del polvo. Después de la consolidación, el acero se puede usar en la forma HIP o se le puede dar la forma deseada. Normalmente, el acero se somete a endurecimiento y revenido antes del uso. La austenización se puede realizar recociendo a una temperatura de austenización (T_A) en el intervalo de 950 - 1200 °C, típicamente 1080- 1150 °C. Un tratamiento típico consiste en
45 recocer a 1080 °C durante 30 minutos. El acero puede endurecerse templando en un horno de vacío por enfriamiento profundo en nitrógeno líquido y luego revenirse a 200 °C 2 veces en 2 horas (2x2h).

Ejemplo 1

En este ejemplo, un acero de acuerdo con la invención se compara con un acero que tiene un contenido de carbono inferior y un equilibrio diferente entre carbono y nitrógeno. Ambos aceros se produjeron por pulvimetalurgia.

5 Las composiciones de acero básicas se fundieron y sometieron a atomización por gas. Posteriormente, los polvos obtenidos se sometieron a tratamiento de nitrogenación con el fin de introducir la cantidad deseada de nitrógeno en los polvos. El contenido de nitrógeno aumentó de aproximadamente 0,1% al contenido respectivo.

De allí en más, los polvos nitrogenados se transformaron a cuerpos de acero sólidos isotrópicos con prensado isostático en caliente (HIP) a 1100 °C durante 2 horas. La presión aplicada fue 100 MPa.

Los aceros así obtenidos tenían las siguientes composiciones (% en peso):

	Acero inventivo	Acero comparativo
C	0,35	0,18
N	1,5	1,9
(C+N)	1,85	2,08
C/N	0,23	0,09
Si	0,3	0,3
Mn	0,3	0,3
Cr	18,2	19,8
Mo	1,04	2,5
V	3,47	2,75

10

equilibrio entre hierro e impurezas.

Los aceros se austenizaron a 1080 °C durante 30 minutos y se endurecieron templando con enfriamiento profundo en nitrógeno líquido en un horno de vacío seguido de revenido a 200 °C 2 veces en 2 horas (2x2h). El acero inventivo tuvo una dureza de 60 HRC y el acero comparativo una dureza de 58 HRC.

15 La microestructura de la aleación consistió en martensita revenida y fases duras. Se identificaron dos fases duras distintas en la microestructura de ambos aceros: MX y M₂X.

En el acero comparativo, la fase M₂X hexagonal fue la fase mayoritaria y la fase MX cúbica centrada fue la fase minoritaria. Sin embargo, en el acero inventivo, MX fue la fase mayoritaria y M₂X fue la fase minoritaria.

20 Se examinó experimentalmente la susceptibilidad de los materiales para corrosión por picaduras por barrido de polarización anódica. Se utilizaron una célula con un electrodo de referencia Ag/AgCl saturado y un contraelectrodo de malla de carbono para las mediciones de polarización cíclica. La muestra triturada con la malla 500 fue el primer potencial de circuito abierto (OCP) registrado con una disolución de NaCl 0,1 M para garantizar que se alcanzara un potencial estable. Luego se efectuaron las mediciones de la polarización cíclica con un índice de barrido de 10 mV/min. El potencial inicial fue -0,2 V frente a. OCP, y el potencial final se estableció al OCP. Al escoger un ajuste en el software, el barrido potencial ascendente se revirtió automáticamente cuando la densidad de la corriente anódica alcanzó 0,1 mA/cm².

25 La Fig. 1 describe una curva de polarización anódica esquemática y la información puede obtenerse de la curva. El barrido hacia adelante proporciona información sobre el inicio de la picadura y el barrido inverso provee información sobre el comportamiento de repasivación de la aleación. Eb es el valor del potencial para ruptura de picaduras encima del cual se iniciarán nuevas picaduras y las picaduras existentes se propagarán. Dado que el potencial se reduce en el barrido inverso, hay una disminución en la densidad de la corriente. La aleación se repasiva si el barrido inverso atraviesa el barrido hacia adelante. Ep es el potencial de repasivación, o el potencial de protección, es decir, el potencial debajo del cual no ocurren picaduras. La diferencia entre Eb y Ep se relaciona con la susceptibilidad a la corrosión por picaduras y grietas. A mayor diferencia, mayor susceptibilidad.

35 Tabla 1. Resultado de la polarización anódica.

Acero	Eb (V)	Ep (V)
Inventivo	0,38	0,07
Comparativo	0,30	-0,10

La Tabla 1 describe que el acero de la invención con aumento del contenido de carbono tiene menos tendencia a sufrir corrosión localizada y también que el acero inventivo también se repasiva más fácilmente que el acero comparativo. Por consiguiente, el acero inventivo es mucho menos sensible a corrosión por picaduras y grietas.

- 5 Estos resultados fueron absolutamente inesperados, ya que el acero inventivo tuvo contenidos inferiores de Cr, Mo y N que el acero comparativo. Los motivos, por ende, no se comprenden de manera absoluta en este momento. Sin embargo, los presentes inventores sospecharon que las diferencias podrían estar relacionadas con el tipo y la cantidad de fases duras que permanecen en el acero después de austenizar y templar.

Ejemplo 2

- 10 La influencia de las cantidades relativas de carbono y nitrógeno sobre la formación de las diferentes fases duras en el acero se calculó en Thermo-Calc para un acero que tiene contenidos de C y N variables y la siguiente composición básica en % en peso: Cr: 19,8, Mo: 2,5, V: 2,75; Si: 0,3, Mn: 0,3, Equilibrio de Fe.

- 15 Tabla 2. Resultados del Ejemplo 2 a 1080 °C. Concentraciones elementales en % en peso. Fases duras en % en vol. Cr, Mo y N representa los contenidos disueltos calculados de los elementos en la matriz a 1080 °C. El PRE se calcula a partir de los contenidos disueltos.

	C	N	C/N	MX	M2X	M23C6	<u>Cr</u>	<u>Mo</u>	<u>N</u>	PRE
Comp.	0,1	2,05	0,05	4,2	12,7	0	13	2,5	0,23	28,2
Comp.	0,2	1,9	0,11	4,0	11,3	0	14	2,6	0,24	29,7
Inv.	0,3	1,75	0,17	3,9	9,8	0	15	2,6	0,26	31,4
Inv.	0,4	1,6	0,25	3,9	8,0	0,6	16	2,6	0,27	32,7
Inv.	0,5	1,45	0,34	4,2	6,0	2,6	16	2,4	0,27	32,0
Inv.	0,6	1,3	0,46	4,6	3,7	4,6	16	2,3	0,26	31,4
Comp.	0,7	1,15	0,60	5,0	1,5	6,5	16,5	2,2	0,26	31,4

- 20 La Fig. 2 describe la cantidad de fases duras como una función de la relación C/N, y se puede observar que la cantidad de M₂X disminuye rápidamente con el aumento en la relación C/N. No obstante, M₂₃C₆ comienza a formarse ya a una relación C/N de aproximadamente 0,25.

La Fig. 3 describe los valores PRE calculados como una función de la relación C/N, y se puede observar que los valores más altos se obtienen para los aceros de acuerdo con la invención.

Ejemplo 3

- 25 La influencia de las cantidades relativas de carbono y nitrógeno sobre la formación de las distintas fases duras en el acero se calculó en Thermo-Calc para un acero que tiene contenidos variables de C y N y la siguiente composición básica en % en peso: Cr: 18,2, Mo: 1,04, V: 3,47; Si: 0,3, Mn: 0,3, Equilibrio de Fe.

- 30 Tabla 3. Resultados del Ejemplo 3 a 1080 °C. Concentraciones elementales en % en peso. Fases duras en % en vol. Cr, Mo y N representa los contenidos disueltos calculados de los elementos en la matriz a 1080 °C. El PRE se calcula a partir de los contenidos disueltos.

	C	N	C/N	MX	M2X	M23C6	Cr	Mo	N	PRE
Comp.	0,1	2,05	0,05	7,0	7,4	0	14,0	1,15	0,23	24,7
Comp.	0,2	1,9	0,11	6,8	6,1	0	14,5	1,16	0,24	25,5
Inv.	0,3	1,75	0,17	6,7	4,7	0	15,5	1,16	0,26	27,1
Inv.	0,4	1,6	0,25	6,6	3,1	0	16,5	1,16	0,27	28,4
Inv.	0,5	1,45	0,34	6,8	1,2	1,6	16,8	1,1	0,27	28,5
Inv.	0,6	1,3	0,46	6,8	0	3,5	16,8	1,0	0,25	27,6
Comp.	0,7	1,15	0,60	6,3	0	5,2	16,4	0,9	0,21	25,7

La Fig. 4 describe la cantidad de fases duras como una función de la relación C/N, y se puede observar que la cantidad de M₂X se reduce muy rápidamente con el aumento de la relación C/N. También se puede observar que M₂₃C₆ comienza a formarse a una relación C/N de aproximadamente 0,3.

- 5 La Fig. 5 describe los valores de PRE calculados como una función de la relación C/N, y nuevamente se puede observar que los valores más altos se obtienen con los aceros de acuerdo con la invención.

Estos resultados verifican que un equilibrio correcto de carbono y nitrógeno es una característica esencial de la presente invención. Se puede llevar a cabo un incremento cuidadosamente controlado del contenido de carbono con carburos del tipo M₂₃C₆ y M₇C₃ en el acero. Estos resultados también revelan que si los contenidos de carbono y nitrógeno se controlan como se define en las reivindicaciones, entonces la cantidad de la fase hexagonal M₂X se reducirá después del endurecimiento. A esta fase se la denomina principalmente Cr₂N, pero también puede incluir una cantidad sustancial de Mo. La reducción de la cantidad de M₂X es una consecuencia de la disolución durante la austenización. Si bien una parte de estos elementos bajo ciertas circunstancias puede hallarse en el aumento de la fracción de MX (Fig. 2), parecería que la disolución de M₂X resulta en aumento de las cantidades de Cr, Mo y N disueltas en la matriz con un aumento correspondiente del número de PRE hasta un cierto límite. De allí en más, el valor de PRE se reducirá como consecuencia de la formación de M₂₃C₆, ya que dicha fase es rica en Cr y Mo.

Otro mecanismo, que puede contribuir a una mejor resistencia a la corrosión descrita en la Tabla 1 y en la Fig. 1, puede ser que a las regiones límite que rodean a la fase dura M₂X se les pueda reducir el Cr y el Mo debido a la formación de M₂X rico en Cr y Mo.

- 20 Otro mecanismo de posibilidad que puede influir en la resistencia a la corrosión es que el aumento del contenido de carbono en la fase dura MX podría resultar en una menor solubilidad de Cr en esta fase. Esto produciría una fracción de volumen de MX reducida y se retendría más cromo en disolución sólida, lo que ayuda a mejorar la resistencia a la corrosión.

25 Por consiguiente, la presente invención da a conocer un acero para herramientas de trabajo en frío con aleación de nitrógeno producido por pulvimetalurgia (PM) que tiene mejor resistencia a la corrosión en combinación con una alta dureza.

Aplicabilidad industrial

El acero para herramientas de trabajo en frío de la presente invención es particularmente útil en aplicaciones que requieren buena resistencia al desgaste en combinación con alta resistencia a la corrosión por picaduras.

30

REIVINDICACIONES

1. Un acero fabricado por pulvimetalurgia que consiste en (% en peso):

C	0,3 - 0,8
N	1,0 - 2,2
(C+N)	1,3 - 2,2
C/N	0,17 - 0,50
Si	≤1,0
Mn	0,2 - 2,0
Cr	13 - 30
Mo	0,5 - 3,0
W	≤1
(Mo+W/2)	0,5 - 3,0
V	2,0 - 5,0
Nb	≤2,0
(V+Nb/2)	2,0 - 5,0
(Ti+Zr+Al)	≤7,0
Ta	≤0,5
Co	≤10,0
Ni	≤5,0
Cu	≤3,0
Sn	≤0,3
B	≤0,01
Be	≤0,2
Bi	≤0,3
Se	≤0,3
Te	≤0,3
Mg	≤0,01
REM	≤0,2
Ca	≤0,05
S	≤0,5

5 equilibrio de hierro e impurezas.

2. Un acero fabricado por pulvimetalurgia según la reivindicación 1, en donde el contenido superior de V está limitado a 4,8%, 4,6%, 4,4%, 4,2% o 4,0%.

ES 2 588 539 T3

3. Un acero fabricado por pulvimetalurgia según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el acero cumple con por lo menos uno de los siguientes requerimientos (% en peso):

C	0,3 - 0,6
N	1,1 - 1,8
(C+N)	1,7 - 2,1
C/N	0,20 - 0,46
Cr	15 - 30
Mo	0,7 - 2,5
V	2,5 - 4,5
Nb	≤0,5

5 4. Un acero fabricado por pulvimetalurgia según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el acero cumple con por lo menos uno de los siguientes requerimientos (% en peso):

C	0,35 - 0,45
N	1,3 - 1,7
(C+N)	1,8 - 2,0
C/N	0,22 - 0,45
Cr	16 - 28
Mo	0,8 - 2,0
V	2,5 - 3,8
Co	4,0 - 6,0
Nb	≤0,1
Cu	0,02 - 2,0

10 5. Un acero fabricado por pulvimetalurgia según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el acero cumple con por lo menos uno de los siguientes requerimientos (% en peso):

Cr	18-26
Mo	0,8 - 1
Se	≤0,05
Cu	0,05 - 1,5
Co	≤0,2
W	≤0,2
Ti	≤0,1

ES 2 588 539 T3

Nb	≤0,05
REM	≤0,05
B	≤0,004

5 6. Un acero fabricado por pulvimetalurgia según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la microestructura comprende martensita revenida y fases duras que consisten en uno o más de MX, M₂X, M₂₃C₆ y M₇C₃ y en donde el acero tiene una dureza de 58 - 64 HRC, preferiblemente 60 - 62 HRC, y en donde M es uno o más de V, Mo y Cr, y X es uno o más de C, N o B.

7. Un acero fabricado por pulvimetalurgia según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido de las fases duras MX, M₂X, M₂₃C₆ y M₇C₃ cumple los siguientes requerimientos (% en volumen):

MX	5-25	preferiblemente	5-20	más preferiblemente 5-15
M ₂ X	≤10	preferiblemente	≤5	más preferiblemente ≤1
M ₂₃ C ₆ + M ₇ C ₃	≤10	preferiblemente	≤5	más preferiblemente ≤1

10 en donde M es uno o más de V, Mo y Cr, y X es uno o más de C, N o B.

15 8. Un método para producir un acero que tiene una composición según se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas de atomizar una aleación de acero que tiene una composición química según lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes aparte del contenido de nitrógeno, en donde el polvo se somete a un tratamiento de nitrogenación con el fin de ajustar el contenido de nitrógeno de la aleación al contenido definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, rellenando el polvo en una cápsula y sometiendo la cápsula a tratamiento de HIP, formando el acero obtenido y sometiénolo a endurecimiento y revenido.

20 9. Un método para producir un acero según la reivindicación 8, que comprende endurecer a 950 - 1200 °C, preferiblemente a 1080 - 1150 °C por 30 min, enfriar profundamente el acero endurecido en nitrógeno líquido y revenir dos veces a 180-250 °C, preferiblemente a 200 ± 10 °C, durante 2 horas.

10. Un método para producir un acero según la reivindicación 8, que comprende endurecer a 950 - 1200 °C, preferiblemente a 1080 - 1150 °C por 30 min, enfriar profundamente el acero endurecido en nitrógeno líquido y revenir dos veces a 450-550 °C, preferiblemente a 500 ± 10 °C, durante 2 horas.

25

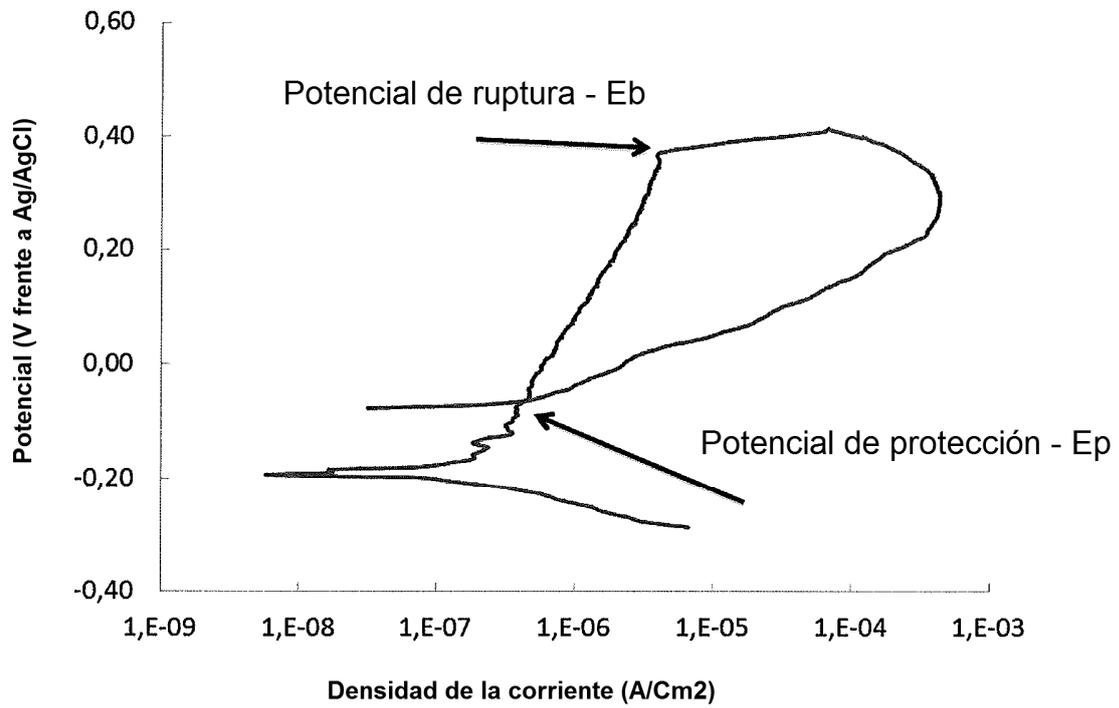


Fig. 1. Curva de polarización cíclica de un acero inoxidable en disolución 0,1 M de NaCl a 20 °C, índice de barrido 10 mV/min.

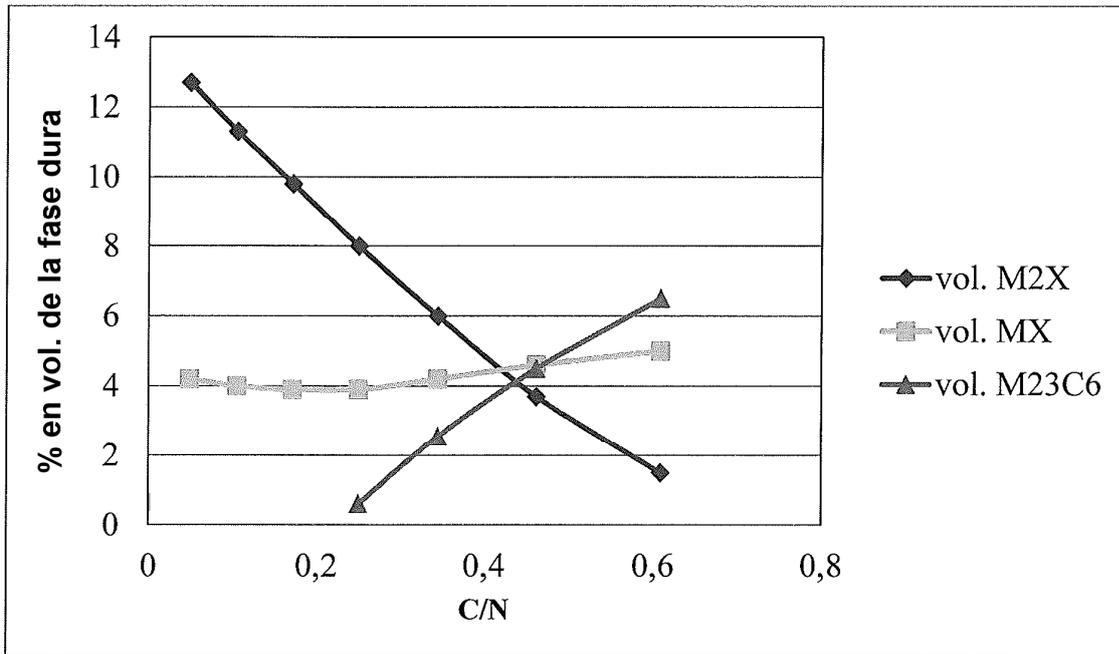


Fig. 2. Cantidad calculada de fases duras como una función de la relación C/N para el Ejemplo 2.

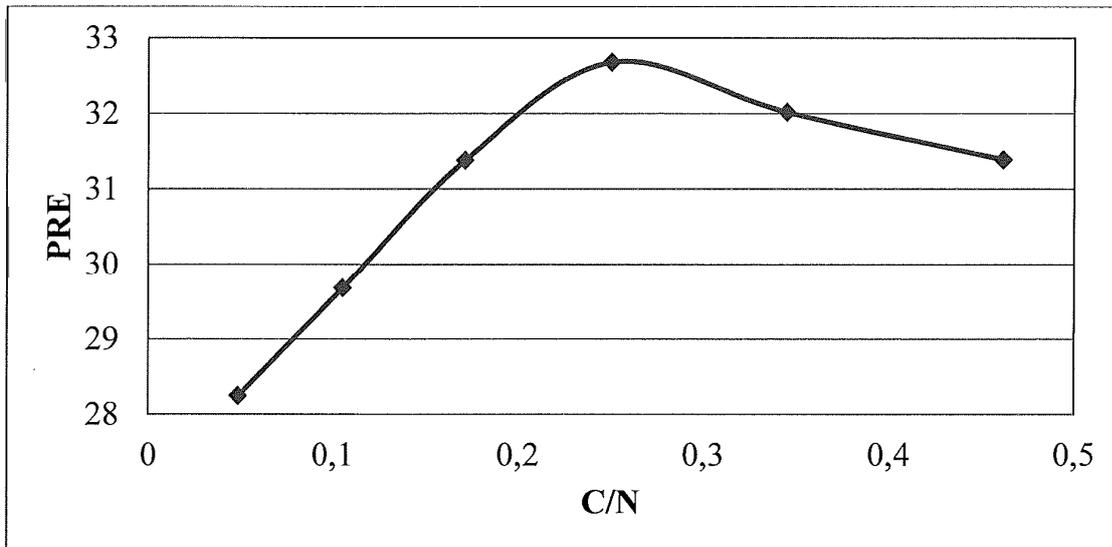


Fig. 3. Valores PRE calculados como una función de la relación C/N para el Ejemplo 2.

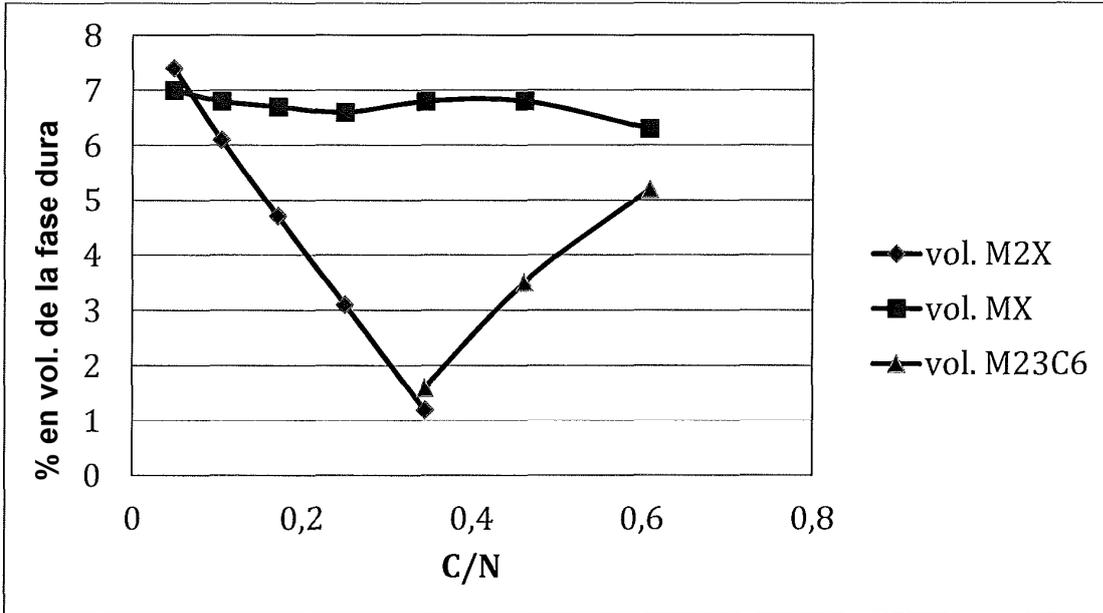


Fig. 4. Cantidad calculada de fases duras como una función de la relación C/N para el Ejemplo 3.

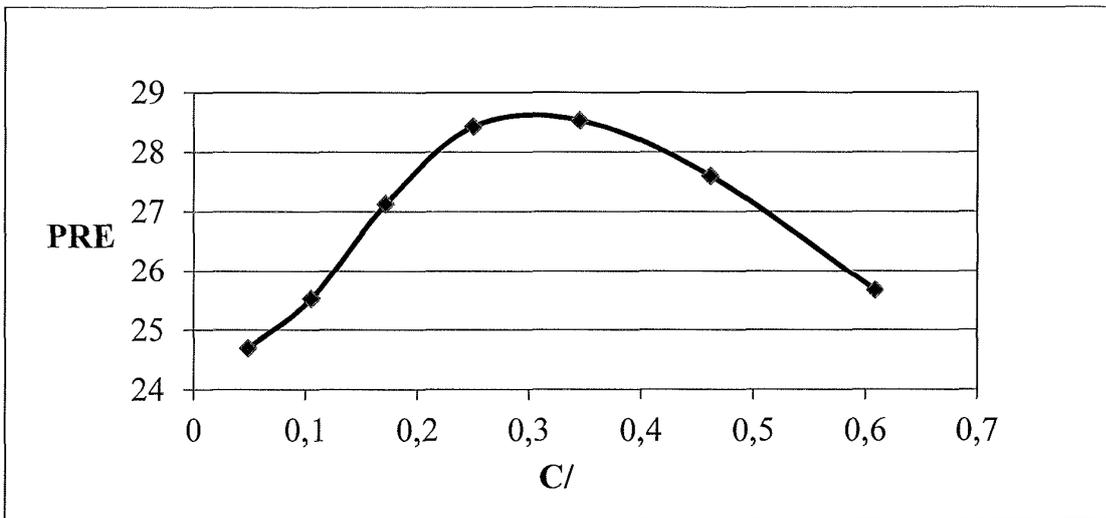


Fig. 5. Valores PRE calculados como una función de la relación C/N para el Ejemplo 3.