

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 998**

51 Int. Cl.:

<b>C22C 38/00</b>	(2006.01)
<b>C21D 6/00</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/08</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/16</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/44</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2012 PCT/FI2012/050379**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2012 WO12143610**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2012 E 12774657 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2699704**

54 Título: **Método para fabricar y utilizar acero inoxidable ferrítico-austenítico**

30 Prioridad:

**18.04.2011 WO PCT/FI2011/050345**  
**28.10.2011 FI 20110375**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.05.2019**

73 Titular/es:

**OUTOKUMPU OYJ (100.0%)**  
**Salmisaarenranta 11**  
**00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**OLIVER, JAMES;**  
**JONSSON, JAN Y.;**  
**TALONEN, JUHO;**  
**PETTERSSON, RACHEL y**  
**ANDERSSON, JAN-OLOF**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 713 998 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**

Método para fabricar y utilizar acero inoxidable ferrítico-austenítico

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un método para fabricar y utilizar un acero inoxidable ferrítico-austenítico de baja aleación con alta resistencia, excelente conformabilidad y buena resistencia a la corrosión y buena soldabilidad. La conformabilidad se consigue por una transformación controlada de la martensita de la fase de austenita produciendo la denominada plasticidad inducida por transformación (TRIP). Una bajo contenido de carbono mejora adicionalmente la conformabilidad, así como la soldabilidad del acero fabricado.

**Técnica anterior**

10 Se han propuesto numerosas aleaciones ferríticas-austeníticas o dúplex de baja aleación para combatir los altos costes de los materiales brutos, tales como níquel y molibdeno, con el objetivo principal de conseguir una resistencia y comportamiento frente a la corrosión adecuados. Cuando se hace referencia a las siguientes publicaciones, los contenidos de los elementos están en % en peso, si no se menciona nada más.

15 La patente US 3.736.131 describe un acero inoxidable austenítico-ferrítico con 4-11% de Mn, 19-24% de Cr, hasta 3,0% de Ni y 0,12-0,26% de N que contiene 10 a 50% de austenita, que es estable y presenta una alta tenacidad. La alta tenacidad se obtiene evitando la transformación de austenita a martensita.

La patente US 4.828.630 describe aceros inoxidables dúplex con 17-21,5% de Cr, 1 a menos de 4% de Ni, 4-8% de Mn y 0,05-0,15% de N que son térmicamente estables frente a la transformación a martensita. El contenido de ferrita tiene que mantenerse por debajo del 60% para lograr una buena ductilidad.

20 La patente EP 1327008 describe una aleación dúplex de baja aleación con alta resistencia, buena ductilidad y alta estabilidad estructural con 20-23% de Cr, 3-8% de Mn, 1,1-1,7% de Ni y 0,15-0,30% de N.

La solicitud de patente WO 2006/071027 describe un acero dúplex con bajo contenido de níquel con 19,5-22,5% de Cr, 0,5-2,5% de Mo, 1,0-3,0% de Ni, 1,5-4,5% de Mn y 0,15-0,25% de N que tiene ductilidad en caliente mejorada comparado con aceros similares.

25 La patente EP 1352982 describió un medio para evitar el agrietamiento retardado en aceros austeníticos Cr-Mn mediante la introducción de determinadas cantidades de fase ferrita.

30 En los últimos años, los aceros dúplex de baja aleación se han usado en gran medida y los aceros según la patente US 4.848.630, patente EP 1327008, solicitud de patente EP 1867748 y patente US 6.623.569 se han usado comercialmente en un gran número de aplicaciones. El acero dúplex Outokumpu LDX 2101® según EP 1327008 se ha usado ampliamente en tanques de almacenamiento, vehículos de transporte, etc. Estos aceros dúplex de baja aleación tienen el mismo problema que los demás aceros dúplex, una conformabilidad limitada que los hace menos aplicables para uso en partes altamente conformadas que los aceros inoxidables austeníticos. Los aceros dúplex tienen, por lo tanto, una aplicación limitada en componentes tales como intercambiadores de calor de placas. Sin embargo, los aceros dúplex de baja aleación tienen un potencial único para mejorar la ductilidad ya que la fase de austenita puede hacerse lo suficientemente baja en el contenido de la aleación como para ser metaestable, proporcionando una plasticidad incrementada por un mecanismo como se describe más adelante

40 Existen unas pocas referencias que utilizan fase austenítica metaestable en aceros dúplex para una resistencia y ductilidad mejoradas. La patente US 6.096.441 se refiere a aceros austeníticos-ferríticos con alta elongación por tracción que contienen esencialmente 18-22% de Cr, 2-4% de Mn, menos de 1% de Ni y 0,1-0,3% de N. Un parámetro relacionado con la estabilidad en términos de formación de martensita debería estar en un cierto rango que produzca una elongación por tracción mejorada. La solicitud de patente US 2007/0163679 describe un rango muy amplio de aleaciones austeníticas-ferríticas con alta conformabilidad principalmente por el control del contenido de C+N en la fase de austenita.

45 La plasticidad inducida por la transformación (TRIP) es un efecto conocido para los aceros austeníticos metaestables. Por ejemplo, la estricción local en una muestra de ensayo de tracción está obstaculizada por la transformación inducida por la deformación de la austenita blanda a martensita dura, trasladando la deformación a otra localización de la muestra y produciendo una deformación uniforme mayor. La TRIP también puede usarse para aceros ferríticos-austeníticos (dúplex) si la fase de austenita se diseña correctamente. La manera clásica de diseñar la fase de austenita para un determinado efecto TRIP es usar expresiones empíricas establecidas o modificadas para la estabilidad de la austenita sobre la base de su composición química, una de las cuales es la temperatura  $M_{d30}$ . La temperatura  $M_{d30}$  se define como la temperatura a la cual 0,3 de deformación verdadera rinde el 50% de transformación de la austenita a martensita. Sin embargo, las expresiones empíricas se establecen con aceros austeníticos y existe un riesgo al aplicarlas a aceros inoxidables dúplex.

Es más complejo diseñar la estabilidad de la austenita de aceros dúplex, ya que la composición de la fase de austenita depende tanto de la química del acero como del historial térmico. Además, la morfología y tamaño de la fase influyen en el comportamiento de la transformación. La patente US 6.096.441 ha usado una expresión para la composición a granel y reivindica un determinado rango (40-115) que se requiere para obtener el efecto deseado. Sin embargo, esta información solo es válida para el historial térmico usado para los aceros en esta investigación particular, ya que la composición de austenita variará con la temperatura de recocido. En la solicitud de patente US 2007/0163679, se midió la composición de la austenita y se especificó que una fórmula general de  $M_d$  para la fase de austenita variaba de -30 a 90 para aceros que muestran las propiedades deseadas.

Las fórmulas empíricas para la estabilidad de la austenita se basan en investigaciones de aceros austeníticos estándar y pueden tener una usabilidad limitada para la fase de austenita en acero dúplex, ya que las condiciones para la estabilidad no están restringidas solo a la composición, sino también a los esfuerzos residuales y parámetros de fase o grano. Las solicitudes de patente EP 2258885, 2172574 y 2060646 calculan la temperatura  $M_{d30}$  predicha usando la expresión de Nohara. Como se describe en la solicitud de patente US 2007/0163679, una manera más directa para evaluar la estabilidad de la martensita mediante la medición de la composición de la fase de austenita y después calcular la cantidad de formación de martensita después de trabajo en frío. Sin embargo, este es un procedimiento muy tedioso y costoso y requiere un laboratorio metalúrgico de clase alta. Otra manera es usar bases de datos termodinámicas para predecir el balance de fases de equilibrio y composiciones de cada fase. Sin embargo, dichas bases de datos no pueden describir las condiciones no de equilibrio que prevalecen después de los tratamientos termo-mecánicos en la mayor parte de los casos prácticos. Un trabajo extenso con diferentes composiciones dúplex que tienen una fase de austenita parcialmente metaestable mostró que las temperaturas de recocido y las velocidades de enfriamiento tenían una gran influencia en el contenido de austenita y la composición, haciendo que sean difíciles las predicciones de la formación de martensita sobre la base de las expresiones empíricas. Para poder controlar totalmente la formación de martensita en los aceros dúplex, parece necesario, pero no suficiente, el conocimiento sobre la composición de la austenita junto con parámetros microestructurales.

## 25 Descripción de la invención

A la vista de los problemas de la técnica anterior, una manera apropiada de la invención es, en lugar esto, medir la temperatura  $M_{d30}$  para diferentes aceros y usar esta información para diseñar composiciones óptimas y etapas de fabricación para aceros dúplex con alta ductilidad. La información adicional obtenida a partir de la medición de la temperatura  $M_{d30}$  es la dependencia de la temperatura para diferentes aceros. Como los procesos de conformado ocurren a varias temperaturas, es importante conocer esta dependencia y usarla para modelar el comportamiento de conformado.

El objetivo principal de la presente invención es proporcionar un método de fabricación controlado de transformación de martensita inducida por deformación en un acero inoxidable dúplex de baja aleación para obtener una excelente conformabilidad y una buena resistencia a la corrosión, así como una buena soldabilidad. Los efectos deseados pueden conseguirse comprendiendo la aleación principalmente (en % en peso): menos de 0,05% de carbono (C), 0,2-0,7% de silicio (Si), 2-5% de manganeso (Mn), 19-20,5% de cromo (Cr), 0,8-1,35% de níquel (Ni), menos de 0,6% de molibdeno (Mo), menos de 1% de cobre (Cu), 0,16-0,26% de nitrógeno (N), ocurriendo el hierro de equilibrio (Fe) e impurezas inevitables en los aceros inoxidables. La suma de C+N está en el rango de 0,17-0,295%, suma C+N en la que un menor contenido de carbono para evitar la sensibilización durante la soldadura se compensa por un contenido de nitrógeno incrementado para mantener la conformabilidad. Opcionalmente, la aleación puede contener además uno o más elementos añadidos deliberadamente; 0-0,5% de tungsteno (W), 0-0,2% de niobio (Nb), 0-0,1% de titanio (Ti), 0-0,2% de vanadio (V), 0-0,5% de cobalto (Co), 0-50 ppm de boro (B), y 0-0,04% de aluminio (Al). El acero puede contener como elementos trazas inevitables como impurezas menos de 0,010% en peso, preferiblemente menos de 0,005% en peso de azufre (S), menos de 0,040% en peso de fósforo (P), de manera que la suma de azufre y fósforo (S+P) es menor de 0,04% en peso, y el contenido de oxígeno (O) total está por debajo de 100 ppm. En un caso de un polvo metálico, el contenido de oxígeno máximo puede ser hasta 250 ppm.

El acero dúplex según la invención deberá contener de 45 a 75% de austenita en la condición tratada con calor, siendo el resto de la fase ferrita y martensita no térmica. El tratamiento con calor puede llevarse a cabo usando diferentes métodos de tratamiento con calor, tales como recocido por disolución, recocido por inducción con alta frecuencia o recocido local, en el rango de temperatura de 900 a 1200°C, ventajosamente de 1000 a 1150°C. Para obtener la mejora en la ductilidad deseada, la temperatura  $M_{d30}$  medida debería estar entre cero y +50°C. Las fórmulas empíricas que describen la correlación entre las composiciones de acero y los tratamientos termo-mecánicos deben usarse para diseñar la conformabilidad óptima para dichos aceros. Las características esenciales de la presente invención se listan en las reivindicaciones adjuntas.

Una característica importante de la presente invención es el comportamiento de la fase de austenita en la microestructura de dúplex. El trabajo con diferentes aleaciones mostró que las propiedades deseadas solo se obtienen en un rango composicional estrecho. Sin embargo, la idea principal con la presente invención es describir un procedimiento para obtener la ductilidad óptima con una soldabilidad aumentada de determinadas aleaciones dúplex, donde los aceros propuestos representan ejemplos con este efecto. No obstante, el equilibrio entre los elementos aleantes es crucial, ya que todos los elementos influyen en el contenido de austenita, además de en la estabilidad de la austenita e influyen en la resistencia y resistencia a la corrosión. Además, el tamaño y morfología de la

microestructura afectará a la estabilidad de la fase, así como a la resistencia del material y tiene que restringirse para un proceso controlado.

Debido a fallos en la predicción del comportamiento de conformabilidad de aceros ferríticos-austeníticos metaestables, se presenta un nuevo concepto o modelo. Este modelo se basa en los valores metalúrgicos y mecánicos medidos acoplados con las descripciones empíricas para seleccionar tratamientos térmico-mecánicos apropiados para productos con propiedades personalizadas.

Los efectos de los diferentes elementos en la microestructura se describen en lo que sigue, describiéndose los contenidos de los elementos en% en peso:

El carbono (C) se reparte en la fase de austenita y tiene un fuerte efecto en la estabilidad de la austenita. A diferencia del comportamiento normal en los aceros inoxidable en los que los carburos solo precipitan cuando se disminuye la temperatura del tratamiento con calor, se ha encontrado en la presente invención que los carburos pueden también precipitar cuando se incrementa la temperatura del tratamiento con calor por encima de un valor crítico. Dicho comportamiento es perjudicial para las propiedades mecánicas y de corrosión obtenidas en soldaduras autógenas y la zona afectada por el calor cercana a todos los tipos de soldaduras. Este efecto sorprendente puede entenderse a partir de la forma del campo de la fase de austenita como una función de la temperatura, representando aquí el triple punto las curvas de equilibrio de tres fases austenita, ferrita y carburo hacia mayor contenido de carbono y menor cromo a mayores temperaturas. Este efecto causa que la composición de aleaciones con, en cierto modo, mayor contenido de carbono se muevan en el interior de la región de tres fases causando la precipitación de carburos en lugar de permanecer en el interior del campo de dos fases deseado de austenita-ferrita. Para evitar este efecto, el contenido de carbono debería limitarse a un rango de menos de 0,05%, preferiblemente al rango de menos de 0,035%.

El nitrógeno (N) es un estabilizador importante de la austenita en aleaciones dúplex y como el carbono incrementa la estabilidad de la austenita. El nitrógeno también incrementa la resistencia, endurecimiento por deformación y resistencia a la corrosión. Las expresiones empíricas generales publicadas sobre la temperatura  $M_{d30}$  indican que el nitrógeno y el carbono tienen la misma influencia fuerte sobre la estabilidad de la austenita, pero el presente trabajo muestra una influencia más débil del nitrógeno en aleaciones dúplex. El nitrógeno puede añadirse a aceros inoxidable en un grado mayor que el carbono sin efectos adversos en la resistencia a la corrosión. Además, es importante mantener el campo de austenita tan grande como sea posible para evitar el efecto en la soldadura perjudicial de la precipitación de carburo, la adición de carbono, nitrógeno y níquel adicional es beneficiosa para la estabilidad de la austenita. La limitación mencionada anteriormente del carbono hace que sea necesario estabilizar de otra forma la austenita con niveles reducidos de carbono. En combinación con la posibilidad limitada para alear carbono, preferiblemente tanto el nitrógeno como el níquel se incrementan ligeramente. Tanto el nitrógeno como el carbono tienen una fuerte influencia en el efecto TRIP y unos valores demasiado altos pueden reducir el óptimo de TRIP deseado; puede aceptarse de 0,16% hasta 0,26% de nitrógeno, y la suma de carbono y nitrógeno C+N debería estar en el rango de 0,17-0,295%, preferiblemente, 0,2-0,29% y más preferiblemente, 0,23-0,27%, con el fin de mantener la estabilidad de la austenita o incluso mejorar el comportamiento de la austenita durante la deformación.

El silicio (Si) se añade normalmente a aceros inoxidable para propósitos de desoxidación en el taller de fundición y no debería estar por debajo de 0,2%. El silicio estabiliza la fase de ferrita en aceros dúplex, pero tiene un efecto estabilizante más fuerte en la estabilidad de la austenita frente a la formación de martensita del mostrado en las expresiones actuales. Por esta razón, el silicio se maximiza hasta 0,7%, preferiblemente 0,6%, lo más preferiblemente 0,4%.

El manganeso (Mn) es una adición importante para estabilizar la fase de austenita y para incrementar la solubilidad del nitrógeno en el acero. Por esto, el manganeso puede reemplazar parcialmente al costoso níquel y llevar al acero al equilibrio de fase correcto. Los niveles demasiado altos reducirán la resistencia a la corrosión. El manganeso tiene un fuerte efecto sobre la estabilidad de la austenita frente a la formación de martensita por deformación que el indicado en la bibliografía publicada y el contenido de manganeso debe abordarse cuidadosamente. El rango de manganeso debería ser de 2,0 a 5,0%.

El cromo (Cr) es la adición principal para hacer que el acero sea resistente a la corrosión. El cromo estabilizador de ferrita también es la principal adición para crear un equilibrio de fase apropiado entre austenita y ferrita. Para llevar a cabo estas funciones, el nivel de cromo debería ser al menos 19% y para restringir la fase de ferrita hasta los niveles apropiados para el propósito actual, el contenido máximo debería ser 20,5%.

El níquel (Ni) es un elemento aleante esencial para estabilizar la fase de austenita y para una buena ductilidad y debe añadirse al menos 0,8% al acero. Al tener una gran influencia en la estabilidad de la austenita frente a la formación de martensita, el níquel tiene que estar presente en un rango estrecho. Debido al alto coste y fluctuación del precio del níquel, el níquel debe maximizarse en los aceros actuales hasta 1,35%.

El cobre (Cu) está presente normalmente como un residual de 0,1-0,5% en la mayor parte de los aceros inoxidable, ya que los materiales brutos en gran medida están en la forma de chatarra inoxidable que contiene este elemento. El cobre es un estabilizador débil de la fase de austenita, pero tiene un fuerte efecto en la resistencia a la formación de

martensita y debe considerarse en la evaluación de la conformabilidad de las aleaciones actuales. Puede hacerse una adición intencional de hasta 1,0%.

5 El molibdeno (Mo) es un estabilizador de ferrita que puede añadirse para incrementar la resistencia a la corrosión. El molibdeno incrementa la estabilidad de la austenita, y junto con otras adiciones, el molibdeno no puede añadirse en más de 0,6%.

La presente invención se describe con mayor detalle en referencia a los dibujos, donde

La Fig. 1 es un diagrama que muestra los resultados de la medición de la temperatura  $M_{d30}$  usando equipamiento Satmagan,

10 La Fig. 2 muestra la influencia de la temperatura  $M_{d30}$  y el contenido de martensita en deformación-endurecimiento y elongación uniforme de los aceros de la invención recocidos a 1050°C,

La Fig. 3a muestra la influencia de la temperatura  $M_{d30}$  medida en la elongación,

La Fig. 3b muestra la influencia de la temperatura  $M_{d30}$  calculada en la elongación,

La Fig. 4 muestra el efecto del contenido de austenita en la elongación,

15 La Fig. 5 muestra la microestructura de la aleación A de la invención usando evaluación por difracción de electrones por retrodispersión (EBSD) cuando se somete a recocido a 1050°C,

La Fig. 6 muestra las microestructuras de la aleación B de la invención, cuando se somete a recocido a 1050°C, y

La Fig. 7 es una ilustración esquemática del modelo de caja de herramientas.

20 Se realizaron estudios detallados sobre la formación de martensita para algunas aleaciones dúplex de baja aleación. Se prestó una atención particular al efecto de la estabilidad de la austenita, formación de martensita y temperatura  $M_{d30}$  en las propiedades mecánicas. Este conocimiento, crucial para el diseño de un grado de acero con propiedades óptimas, está ausente en las patentes de la técnica anterior. Se hicieron ensayos para algunas aleaciones seleccionadas según la Tabla 1.

Aleación	C %	N %	C+N %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Cu %	Mo %
<b>A</b>	0,039	0,219	0,258	0,30	4,98	19,81	1,09	0,44	0,00
<b>B</b>	0,040	0,218	0,258	0,30	3,06	20,35	1,25	0,50	0,49
<b>C</b>	0,046	0,194	0,24	0,30	2,08	20,26	1,02	0,39	0,38
<b>D</b>	0,042	0,217	0,259	0,42	2,93	20,19	1,23	0,33	0,40
<b>E</b>	0,023	0,230	0,253	0,43	3,18	20,14	1,26	0,38	0,41
<b>Ref1</b>	0,063	0,230	0,293	0,31	4,80	20,10	0,70	0,50	0,01
<b>LDX 2101</b>	0,025	0,226	0,251	0,70	5,23	21,35	1,52	0,31	0,30

Tabla 1, Composición química de las aleaciones ensayadas

25 Las aleaciones A, B, C, D y E son ejemplos de la presente invención. La aleación Ref1 es según la solicitud de patente US 2007/0163679, mientras LDX 2101 es un ejemplo fabricado comercialmente de EP 1327008, un acero dúplex de baja aleación con una fase de austenita que tiene una buena estabilidad para la formación de martensita por deformación.

30 Las aleaciones A-C se fabricaron en un horno de inducción de vacío en una escala de 60 kg a pequeñas planchas que se enrollaron en caliente y se enrollaron en frío hasta un espesor de 1,5 mm. Las aleaciones D y E se produjeron en una escala de 100 toneladas seguido de enrollamiento en caliente y enrollamiento en frío hasta una forma de bobina con dimensiones finales variadas. La aleación 2101 se produjo comercialmente en una escala de 100 toneladas, se enrolló en caliente y se enrolló en frío en forma de bobina. Para todas las aleaciones ensayadas, se hizo el tratamiento con calor usando recocido por disolución a diferentes temperaturas de 1000 a 1150°C, seguido de un enfriamiento al aire rápido o enfriamiento con agua.

35 La composición química de la fase de austenita se midió usando microscopio electrónico de barrido (SEM) con análisis de espectroscopía de dispersión de energía y dispersión de longitud de onda y los contenidos se listan en la Tabla 2. La proporción de la fase de austenita (%  $\gamma$ ) se midió en muestras grabadas usando análisis de imagen en microscopio óptico.

Aleación/ tratamiento	C %	N %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Cu %	Mo %	C+N %	% γ
A (1000°C)	0,05	0,28	0,28	5,37	18,94	1,30	0,59	0,00	0,33	73
A (1050°C)	0,05	0,32	0,30	5,32	18,89	1,27	0,55	0,00	0,37	73
A (1100°C)	0,06	0,35	0,28	5,29	18,67	1,32	0,54	0,00	0,41	68
B (1000°C)	0,05	0,37	0,27	3,22	19,17	1,47	0,63	0,39	0,42	62
B (1050°C)	0,06	0,37	0,27	3,17	19,17	1,52	0,57	0,40	0,43	62
B (1100°C)	0,06	0,38	0,26	3,24	19,38	1,46	0,54	0,38	0,44	59
C (1050°C)	0,07	0,40	0,26	2,25	19,41	1,32	0,51	0,27	0,47	53
C (1100°C)	0,08	0,41	0,28	2,26	19,40	1,26	0,48	0,28	0,49	49
C (1150°C)	0,09	0,42	0,25	2,27	19,23	1,27	0,46	0,29	0,51	47
Ref1 (1050°C)	0,08	0,34	0,31	4,91	19,64	0,80	0,60	0,01	0,42	73
Ref1 (1100°C)	0,09	0,35	0,31	5,00	19,51	0,79	0,52	0,01	0,44	72
LDX 2101 (1050°C)	0,04	0,39	0,64	5,30	20,5	1,84	0,29	0,26	0,43	54

Tabla 2. Composición de la fase de austenita de las aleaciones después de diferentes tratamientos

Las temperaturas  $M_{d30}$  reales (temp  $M_{d30}$  de ensayo) se establecieron por deformación de las muestras de tracción hasta 0,30 de deformación verdadera a diferentes temperaturas y midiendo la fracción de la martensita transformada (Martensita %) con equipamiento Satmagan. Satmagan es una balanza magnética, en la que la fracción de fase ferromagnética se determina poniendo una muestra en un campo magnético saturante y comparando las fuerzas magnética y gravitacional inducidas por la muestra. Los contenidos de martensita medidos y las temperaturas  $M_{d30}$  reales resultantes ( $M_{d30}$  medida) junto con las temperaturas predichas usando la expresión de Nohara  $M_{d30} = 551 - 462(C+N) - 9,2Si - 8,1 Mn - 13,7Cr - 29(Ni+Cu) - 18,5Mo - 68Nb$  ( $M_{d30}$  Nohara) para la composición de austenita se listan en la Tabla 3. La proporción medida de austenita transformada en martensita a una deformación verdadera de 0,3 frente a la temperatura de ensayo se ilustra en la Figura 1.

5

Aleación/tratamiento	% γ Inicial	Temp $M_{d30}$ ensayo	Martensita %	Mart % / % γ Inicial	Md30 °C medida	Md30 °C (Nohara)
A (1000°C)	73	23°C	44	61	29	37
		40°C	23	31		
A (1050°C)	73	23°C	36	50	23	22
		40°C	17	23		
		60°C	4	5		
A (1100°C)	68	23°C	37	55	26	8.5
		40°C	15	22		
B (1000°C)	62	23°C	35	57	27	-4
		40°C	17	27		
B (1050°C)	62	23°C	28	45	17	-6
		40°C	13	27		
		60°C	4	6		
B (1100°C)	59	23°C	30	51	23,5	-13
		40°C	13	23		
C (1050°C)	53	23°C	44	82	44	-12
		40°C	28	51		
C (1100°C)	49	23°C	44	89	45	-18
		40°C	29	58		

Aleación/tratamiento	% $\gamma$ Inicial	Temp $M_{d30}$ ensayo	Martensita %	Mart % / % $\gamma$ Inicial	$M_{d30}$ °C medida	$M_{d30}$ °C (Nohara)
C (1150°C)	47	23°C	35	74	40	-24
		40°C	23	49		
D (1060°C)	56	23°C	26	47	27	23
		40°C	12	22		
Ref1 (1050°C)	73	0°C	38	53	5	3
		23°C	23	32		
Ref1 (1100°C)	72	0°C	37	52	3	-2
		23°C	19	26		
LDX 2101 (1050°C)	54	-40°C	22	40	-52	-38
		0°C	7	14		
LDX 2101 (1100°C)	52	-40°C	18	34	-59	-48
		0°C	8	15		

Tabla 3. Detalles de las mediciones de  $M_{d30}$

Las mediciones de los contenidos de ferrita y austenita se hicieron usando análisis de imagen por microscopio óptico después de grabar en grabador de Beraha y los resultados se reportan en la Tabla 4. Las microestructuras también se evaluaron respecto a la finura de la estructura expresada como anchura de la austenita (anchura  $\gamma$ ) y espaciado de la austenita (espaciado  $\gamma$ ). Estos datos se incluyen en la Tabla 4, así como los resultados de la elongación uniforme (Ag) y elongación hasta fractura ( $A_{50}/A_{80}$ ) en las direcciones longitudinal (long) y transversal (trans).

5

Tabla 4. Parámetros microestructurales, temperaturas  $M_{d30}$  y datos de ductilidad

Aleación/tratamiento	% $\gamma$	anchura $\gamma$ ( $\mu\text{m}$ )	espaciado $\gamma$ ( $\mu\text{m}$ )	$M_{d30}$ °C medida	* $A_{50}$ % (long)	* $A_{50}$ % (trans)	Ag (%) (long)	Ag (%) (trans)
A (1000°C)	73	5,0	2,5	29		44,7		41
A (1050°C)	73	4,2	2,2	23	47,5	46,4	43	42
A (1100°C)	68	5,6	3,5	26		46,4		42
B (1000°C)	62	2,8	2,2	27		43,8		38
B (1050°C)	62	4,2	3,0	17	45,2	44,6	40	40
B (1100°C)	59	4,7	4,1	23,5		46,4		41
C (1050°C)	53	3,3	3,4	44	41,1	40,3	38	37
C (1100°C)	49	4,5	4,7	45		40,8		37
C (1150°C)	47	5,5	5,9	40		41,0		37
D (1060°C) 0,8mm	56	1,6	1,7	-	42,2	40,2	37,8	36,2
D (1060°C) 2mm	56	2,1	2,6	27	44,6	42,1	40,7	37,8
E (1060°C) 0,8mm	52	1,9	1,8	-	43,6	41,5	40,7	36,3
E (1060°C) 1,5mm	53	2,3	2,6	-	43,0	41,6	38,9	37,4
Ref1 (1050°C)	73	4,9	2,4	5			38	39
Ref1 (1100°C)	72	6,4	2,8	3			40	39
LDX 2101 (1050°C)	54	2,9	3,3	-52	36	30,0	24	21
LDX 2101 (1100°C)	52	3,3	4,2	-59				

\*Ensayos de tracción realizados según el estándar EN10002-1

Los ejemplos de las microestructuras resultantes se muestran en las Figuras 5 y 6. Los resultados de los ensayos de tracción (velocidad de deformación estándar  $0.001\text{s}^{-1}$  /  $0.008\text{s}^{-1}$ ) se presentan en la Tabla 5.

# ES 2 713 998 T3

Tabla 5. Datos completos del ensayo de tracción

Aleación/tratamiento	Dirección	Rp0.2 (MPa)	Rp1.0 (MPa)	Rm (MPa)	Ag (%)	A <sub>50</sub> (%)
A (1000°C)	Trans	480	553	825		45
A (1050°C)	Trans	490	538	787		46
A (1050°C)	Long	494	542	819	43	48
A (1100°C)	Trans	465	529	772		46
B (1000°C)	Trans	492	565	800		44
B (1050°C)	Trans	494	544	757		45
B (1050°C)	Long	498	544	787	40	45
B (1100°C)	Trans	478	541	750		46
C (1050°C)	Trans	465	516	778		40
C (1050°C)	Long	474	526	847	38	41
C (1100°C)	Trans	454	520	784		41
C (1150°C)	Trans	460	525	755		41
D (1060°C) 0,8mm	Trans	603	674	839	38	42
D (1060°C) 1mm	Trans	610	672	836	37	41
D (1060°C) 2mm	Trans	564	615	806	38	42
D (1000°C) 4mm	Trans	488	559	806	39	44
D (1050°C) 4mm	Trans	480	552	782	40	45
D (1100°C) 4mm	Trans	490	558	763	42	48
E (1080°C) 0,8mm	Trans	572	651	809	36	41
E (1080°C) 1,5mm	Trans	594	637	800	37	42
Ref1 (1050°C)	Trans <sup>1)</sup>	548	587	809		45 <sup>2)</sup>
Ref1 (1050°C)	Long <sup>1)</sup>	552	590	835	38	44 <sup>2)</sup>
Ref1 (1100°C)	Trans <sup>1)</sup>	513	556	780		46 <sup>2)</sup>
Ref1 (1100°C)	Long <sup>1)</sup>	515	560	812	40	47 <sup>2)</sup>
LDX 2101 (1050°C)	Trans	602	632	797	21	30
LDX 2101 (1050°C)	Long	578	611	790	24	36

<sup>1)</sup> Velocidad de deformación 0.00075s<sup>-1</sup>/0.005s<sup>-1</sup> <sup>2)</sup> A<sub>80</sub>

Para investigar la resistencia a la corrosión, se midieron los potenciales de picadura de las aleaciones en las muestras, que se molieron en húmedo hasta un acabado de superficie de 320 mesh en disolución NaCl 1 M a 25°C usando electrodo estándar de Calomel con un barrido de voltaje de 10 mV/min. Se hicieron tres mediciones individuales para cada grado. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

5

Aleación	Resultado 1	Resultado 2	Resultado 3	Promedio	Desv est	Máx	Mín
	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV
A	341	320	311	324	15	17	13
B	380	400		390	14	10	10
C	328	326	276	310	29	18	34
Ref1	275	283	235	264	16	19	29
304L	373	306	307	329	38	44	23

Tabla 6. Ensayos de corrosión por picadura



La Temperatura Crítica de Picadura (CPT) se midió en las aleaciones según ASTM G150 en NaCl 0.1 M en las superficies según se recibieron. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7 Temperaturas críticas de picadura

	Resultado 1	Resultado 2	Promedio
A 1,5mm	9,2	8,2	8,7
B 1,5mm	19,0	19,5	19,2
C 1,5mm	9,8	9,8	9,8
D 0,8mm	17,5	19,0	18,3
D 1,0mm	17,6	19,6	18,6
D 2,0mm	21	23	22
D 4,0mm	22,7	23,1	22,9
E 0,8mm	20,5	22,3	21,4
E 1,5mm	16,8	17,0	16,9
LDX 2101			26
304L			14

5 Los resultados muestran que la mayor parte de los valores de las temperaturas críticas de picadura para las aleaciones según la invención están entre los valores típicos de las temperaturas críticas de picadura de las aleaciones de referencia.

La temperatura crítica de picadura también se midió en la aleación D y E después de cordón de soldadura TIG autógena en una placa. Los resultados se proporcionan en la tabla 8.

Tabla 8 Temperatura CPT para material sometido a soldadura TIG autógena

	Resultado 1	Resultado 2	Promedio
D 1,0mm	<5	<5	<5
D 0,8mm	20,2	22,1	20,6
E 0,8mm	22,2	20,3	21,2

10 Además, se evaluó la susceptibilidad a ataque intergranular en el cordón en materiales de la placa observando y clasificando las microestructuras grabadas según ASTM A262 práctica A. Los resultados se proporcionan en la tabla 9.

Tabla 9 Susceptibilidad a ataque intergranular para material sometido a soldadura TIG autógena

	Microestructura como se define por ASTM A262
D 1.0mm	Estructura de zanja
E 0.8mm	Estructura dual

15 La estructura de zanja en la tabla 9 significa que, en la microestructura, uno o más granos están completamente rodeados por zanjas. Una estructura dual contiene algunas zanjas, pero ningún grano está completamente rodeado. El CPT más bajo para material D de 1.0mm soldado se correlaciona así con la observación de que esta microestructura se ha sensibilizado ligeramente. Sin embargo, se obtuvieron buenos valores de CPT como se muestra en la tabla 8 para material D de 0.8 mm soldado.

20 La Tabla 2 revela que el equilibrio de fases y composición de la fase de austenita varían con la temperatura del recocido por disolución. El contenido de austenita disminuye con una temperatura creciente. El cambio composicional en los elementos sustitutos es pequeño, mientras los elementos intersticiales carbono y nitrógeno muestran una mayor variación. Como los elementos carbono y nitrógeno según las fórmulas disponibles tienen un fuerte efecto en la estabilidad de la austenita frente a la formación de martensita, parece crucial el controlar su nivel en la austenita. Como se muestra en la Tabla 3, las temperaturas  $M_{d30}$  calculadas son claramente menores para los tratamientos con calor a mayor temperatura, indicando una mayor estabilidad. Sin embargo, las temperaturas  $M_{d30}$  medidas no presentan dicha dependencia. Para las aleaciones A, B y C, la temperatura  $M_{d30}$  se reduce ligeramente con solo 3-

4°C cuando se incrementa la temperatura de la disolución 100°C. Esta diferencia puede atribuirse a varios efectos. Por ejemplo, la mayor temperatura de recocido da lugar a una microestructura más gruesa, que se sabe que afecta la formación de martensita. Los ejemplos ensayados tienen una anchura de austenita o un espaciado de austenita en el orden de aproximadamente 2 a 6  $\mu\text{m}$ . Los productos con la microestructura más gruesa muestran una estabilidad diferente y descripción divergente. Los resultados muestran que la predicción de la formación de martensita usando expresiones actuales establecidas no es funcional, incluso si se emplean métodos metalográficos avanzados.

En la Figura 1 se representan los resultados de la Tabla 3 y las curvas muestran que la influencia de la temperatura en la formación de martensita es similar para las aleaciones ensayadas. Dicha dependencia es una parte importante de las descripciones empíricas para conformabilidad diseñada, ya que en los procesos de conformado industriales la temperatura puede variar considerablemente.

La Figura 2 ilustra la fuerte influencia de la temperatura  $M_{d30}$  de la austenita (medida) y la cantidad de la martensita transformada inducida por deformación ( $c_{\alpha'}$ ) en las propiedades mecánicas. En la Figura 2, las curvas de esfuerzo verdadero-deformación de los aceros ensayados se muestran con líneas finas. Las líneas gruesas corresponden a la tasa de deformación-endurecimiento de los aceros, obtenidas mediante la diferenciación de las curvas esfuerzo-deformación.

Según los criterios de Considère, el inicio de estricción, correspondiente a elongación uniforme, ocurre en la intersección de la curva de esfuerzo-deformación y las curvas de deformación-endurecimiento, después de lo cual la deformación-endurecimiento no puede compensar la reducción de la capacidad de soportar carga del material causada por el adelgazamiento.

Las temperaturas  $M_{d30}$  y los contenidos de martensita a elongación uniforme de los aceros ensayados también se muestran en la Figura 2. Es obvio que la tasa de deformación-endurecimiento del acero depende esencialmente del grado de formación de martensita. Cuanta más martensita se forma, se alcanza una mayor tasa de deformación-endurecimiento. Así, ajustando cuidadosamente la temperatura  $M_{d30}$ , pueden optimizarse las propiedades mecánicas, concretamente la combinación de resistencia a la tracción y elongación uniforme.

Aparentemente, sobre la base de los presentes resultados experimentales, el rango de temperatura  $M_{d30}$  óptima es sustancialmente más estrecho que el indicado por las patentes de la técnica anterior. Una temperatura  $M_{d30}$  demasiado alta causa un pico rápido de la tasa de deformación-endurecimiento. Después del pico, la tasa de deformación-endurecimiento cae rápidamente, dando lugar a un inicio temprano de estricción y baja elongación uniforme. Según los resultados experimentales, la temperatura  $M_{d30}$  del acero C parece estar cercana del límite superior. Si la temperatura  $M_{d30}$  fuera mucho más alta, la elongación uniforme disminuiría sustancialmente.

Por otra parte, si la temperatura  $M_{d30}$  es demasiado baja, no se forma suficiente martensita durante la deformación. Por lo tanto, la tasa de deformación-endurecimiento permanece baja, y consecuentemente, el inicio de la estricción ocurre a un nivel bajo de deformación. En la Figura 2, LDX 2101 representa el comportamiento típico de un grado de acero dúplex estable con baja elongación uniforme. La temperatura  $M_{d30}$  del acero B fue 17°C, que fue lo suficientemente alta como para permitir una formación suficiente de martensita para asegurar la alta elongación. Sin embargo, si la temperatura  $M_{d30}$  fuera incluso menor, se formaría demasiado poca martensita y la elongación sería claramente menor.

Sobre la base de los experimentos, la composición química y los tratamientos termo-mecánicos deberían diseñarse de manera que la temperatura  $M_{d30}$  resultante del acero varíe entre 0 y +50°C, preferiblemente entre 10°C y 45°C, y más preferiblemente 20-35°C.

Los datos del ensayo de tracción en la Tabla 5 ilustran que la elongación en la fractura es alta para todos los aceros según la invención, mientras el acero dúplex de baja aleación comercial (LDX 2101) con una austenita más estable presenta valores de elongación menores, típicos para los aceros dúplex estándar. La Figura 3a ilustra la influencia de las temperaturas  $M_{d30}$  medidas de la austenita en la ductilidad. Para los presentes ejemplos, se obtiene una ductilidad óptima para las temperaturas  $M_{d30}$  entre 10 y 30°C. En la Figura 3b se representa la influencia de las temperaturas  $M_{d30}$  calculadas en la ductilidad.

Ambos diagramas, Figura 3a y Figure 3b, ilustran claramente que hay una correlación casi parabólica entre los valores de la temperatura  $M_{d30}$  y la elongación, independientemente de cómo se haya obtenido la temperatura  $M_{d30}$ . Existe una clara discrepancia entre los valores  $M_{d30}$  medidos y calculados, en particular para la aleación C. Los diagramas muestran que el rango deseado de la temperatura  $M_{d30}$  es mucho más estrecho de lo que predicen los cálculos, lo que significa que es necesario optimizar mejor el control del proceso para obtener un efecto TRIP deseado. La Figura 4 muestra que el contenido de austenita para la ductilidad óptima varía de aproximadamente 50 a 70% para los ejemplos usados. En la Figura 5, la temperatura  $M_{d30}$  de la aleación A se ensaya a 40°C, teniendo en la microestructura 18% de martensita (gris en la imagen) y aproximadamente 30% de austenita (negro en la imagen), siendo el resto ferrita (blanco en la imagen).

La Figura 6 muestra las microestructuras de la aleación B de la invención después de ser recocidas a 1050°C. Las fases en la Figura 6 son ferrita (gris), austenita (blanco) y martensita (gris oscuro en las bandas de austenita (blanco)) En la Figura 6, la parte a) se refiere a un material de referencia, la parte b) se refiere al ensayo de temperatura  $M_{d30}$

realizado a temperatura ambiente, la parte c) se refiere al ensayo de temperatura  $M_{d30}$  realizado a 40°C y la parte d) se refiere al ensayo de temperatura  $M_{d30}$  realizado a 60°C.

El control de la temperatura  $M_{d30}$  es crucial para lograr alta elongación por deformación. También es importante tener en cuenta la temperatura del material durante la deformación, ya que influye en gran medida en la cantidad de martensita que puede formarse. Los datos en la Tabla 5 y en las Figuras 3a y 3b se refieren a ensayos a temperatura ambiente pero no puede evitarse algún incremento en la temperatura debido al calentamiento adiabático. Consecuentemente, los aceros con una baja temperatura  $M_{d30}$  pueden no mostrar un efecto TRIP si se deforman a una temperatura elevada, mientras los aceros que tienen una temperatura  $M_{d30}$  aparentemente demasiado alta para una ductilidad óptima a temperatura ambiente mostrarán una elongación excelente a temperaturas elevadas. Los ensayos de tracción con las aleaciones A y C a diferentes temperaturas (Tabla 10) mostraron los siguientes cambios relativos en la elongación:

Aleación	Temperatura		
	20°C	45°C	65°C
A	100%	100%	85%
C	100%	120%	115%

Tabla 10. Los ensayos de tracción con las Aleaciones A y C a diferentes temperaturas

Los resultados muestran que la aleación A con una menor temperatura  $M_{d30}$  presenta una reducción en la elongación a temperatura elevada, mientras la aleación C con la mayor temperatura  $M_{d30}$  demuestra una elongación incrementada cuando se eleva la temperatura.

La Tabla 6 muestra que la resistencia a la corrosión por picadura, expresada como potencial de picadura en NaCl 1 M, es al menos tan buena como la del acero austenítico estándar 304L.

La técnica anterior no ha descrito una capacidad suficiente para diseñar aceros dúplex con el efecto TRIP apropiadamente, ya que las predicciones del comportamiento del acero usando fórmulas establecidas son poco fiables, proporcionando rangos demasiado anchos en las composiciones y en otras especificaciones. Según la presente invención, los aceros dúplex de baja aleación pueden diseñarse y fabricarse de forma más segura con una ductilidad óptima, así como buenas propiedades de soldadura, mediante la selección de determinados rangos en la composición y usando un procedimiento especial que implica la medición de la temperatura  $M_{d30}$  real y empleando un conocimiento empírico especial para controlar los procesos de fabricación. Esta nueva estrategia innovadora es necesaria para poder utilizar el efecto TRIP real en el diseño de productos altamente conformables. Como se ilustra en la Figura 7, se usa un concepto de caja de herramientas, donde se usan modelos empíricos para el equilibrio de fases y la estabilidad de la austenita sobre la base de las mediciones, para seleccionar las composiciones de las aleaciones que se someterán a tratamientos térmico-mecánicos especiales para una conformabilidad diseñada (la fracción de austenita y la temperatura  $M_{d30}$ ). Mediante este modelo, es posible diseñar la estabilidad de la austenita proporcionando la conformabilidad óptima para un determinado cliente o aplicación de solución con una mayor flexibilidad que para los aceros inoxidable austeníticos que presentan el efecto TRIP. Para dichos aceros inoxidable austeníticos, la única manera de ajustar el efecto TRIP es elegir otra composición de fundición, mientras, según la presente invención, utilizando el efecto TRIP en una aleación dúplex, el tratamiento con calor, tal como la temperatura de recocido por disolución, proporciona una oportunidad para ajustar en gran medida el efecto TRIP sin introducir necesariamente una nueva fundición. Sin embargo, como se describe en la sección relacionada con el carbono y el nitrógeno, deben tenerse en cuenta consideraciones especiales respecto a los niveles de carbono y nitrógeno. El contenido de carbono debe seleccionarse de una manera tal que se evitan carburos producidos a alta temperatura y se mejora la soldabilidad.

El acero dúplex ferrítico austenítico fabricado según la invención puede producirse como fundiciones, lingotes, planchas, tochos, palanquillas y productos planos tales como placas, láminas, tiras, bobinas, y productos largos tales como barras, varillas, alambres, perfiles y formas, tubos y/o tuberías sin costuras o soldadas. Además, pueden producirse productos adicionales tales como polvo metálico, formas y perfiles conformados.

## REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar un acero inoxidable ferrítico-austenítico que tiene una buena conformabilidad, buena soldabilidad y alta elongación, caracterizado porque el acero inoxidable, que consiste en un % en peso menor de 0,05% de C, 0,2-0,7% de Si, 2-5% de Mn, 19-20,5% de Cr, 0,8-1,5% de Ni, menos de 0,6% de Mo, menos de 1% de Cu, 0,16-0,26% de N, y opcionalmente uno o más elementos: 0-0,5% de W, 0-0,2% de Nb, 0-0,1% de Ti, 0-0,2% de V, 0-0,5% de Co, 0-50 ppm de B, y 0-0,04% de Al, el Fe de equilibrio e impurezas inevitables y contiene la suma de carbono y nitrógeno C+N en el rango de 0,17-0,295% en peso, se trata con calor en el rango de temperatura de 900-1200°C con el fin de tener la microestructura que contiene 45-75% de austenita, siendo el resto ferrita en la condición de tratamiento con calor, y después del tratamiento con calor la temperatura  $M_{d30}$  del acero inoxidable se mide mediante deformación del acero inoxidable y midiendo la fracción de martensita transformada, y el acero que tiene la temperatura  $M_{d30}$  medida entre 0 y 50°C se selecciona con el fin de utilizar la plasticidad inducida por la transformación (TRIP) para mejorar la conformabilidad del acero inoxidable.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con calor se lleva a cabo como recocido por disolución.
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con calor se lleva a cabo como recocido por inducción con alta frecuencia.
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con calor se lleva a cabo como recocido local.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recocido se lleva a cabo en el rango de temperatura de 1000-1150°C.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura  $M_{d30}$  medida se ajusta entre 10 y 45°C, preferiblemente 20-35°C.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el acero inoxidable contiene la suma C+N 0,2-0,29% en peso.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el acero inoxidable contiene la suma C+N 0,23-0,27% en peso.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el acero inoxidable contiene como impurezas inevitables menos de 0,010% en peso, preferiblemente menos de 0,005% en peso de S, menos de 0,040% en peso de P, de manera que la suma (S+P) es menor de 0,04% en peso, y el contenido de oxígeno total está por debajo de 100 ppm.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el acero inoxidable contiene en % en peso menos de 0,035% de C.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el acero inoxidable contiene en % en peso 0,18-0,24% de N.
12. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el acero inoxidable se produce como fundiciones, lingotes, planchas, tochos, palanquillas, placas, láminas, tiras, bobinas, barras, varillas, alambres, perfiles y formas, tubos y/o tuberías sin costuras y soldadas, polvo metálico, formas y perfiles conformados.

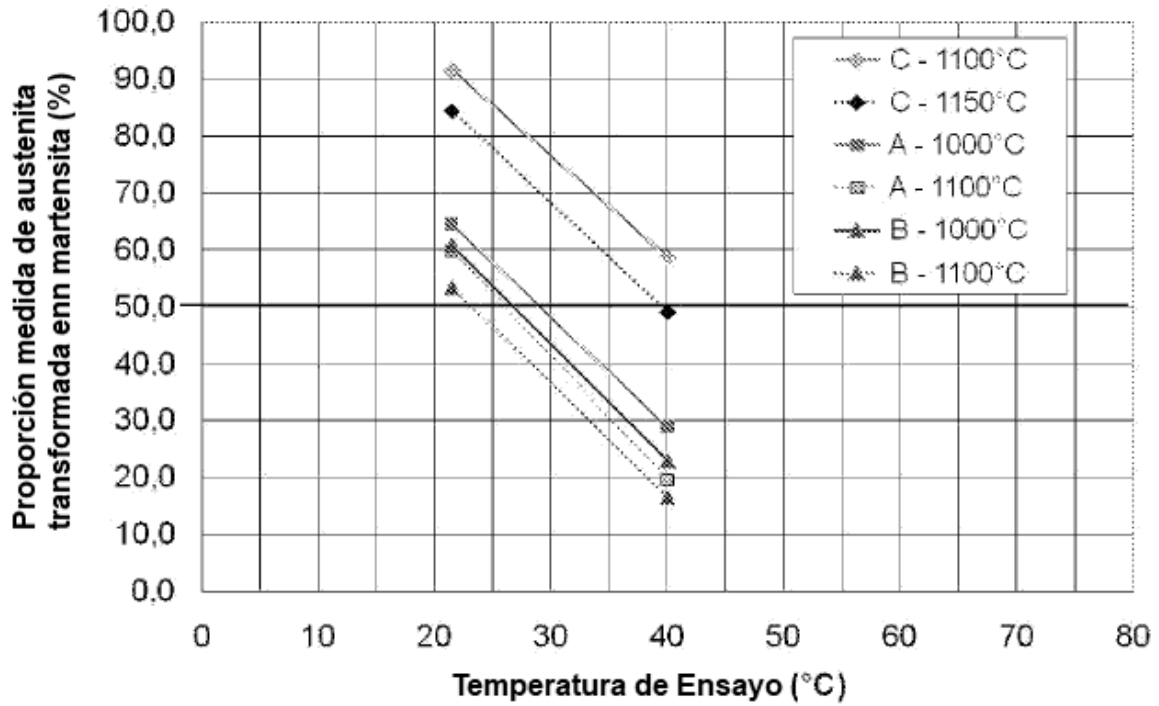


Fig. 1

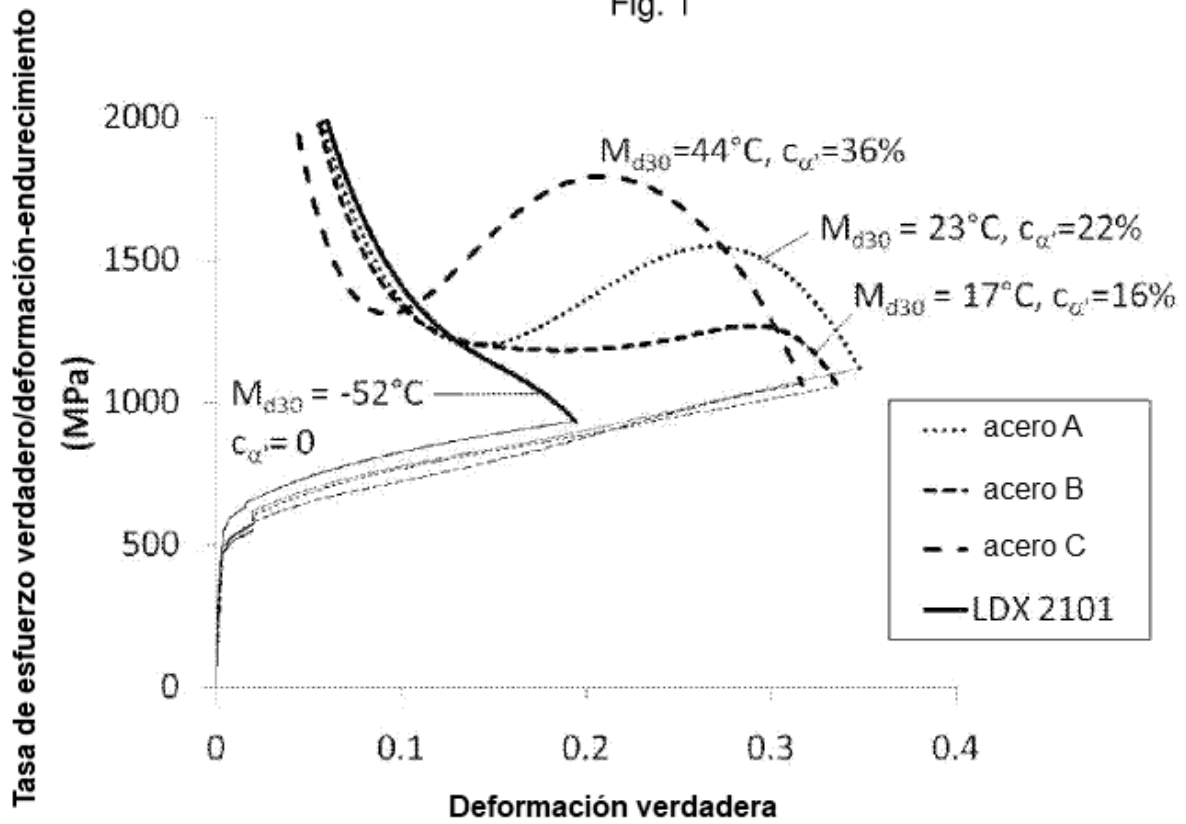


Fig. 2



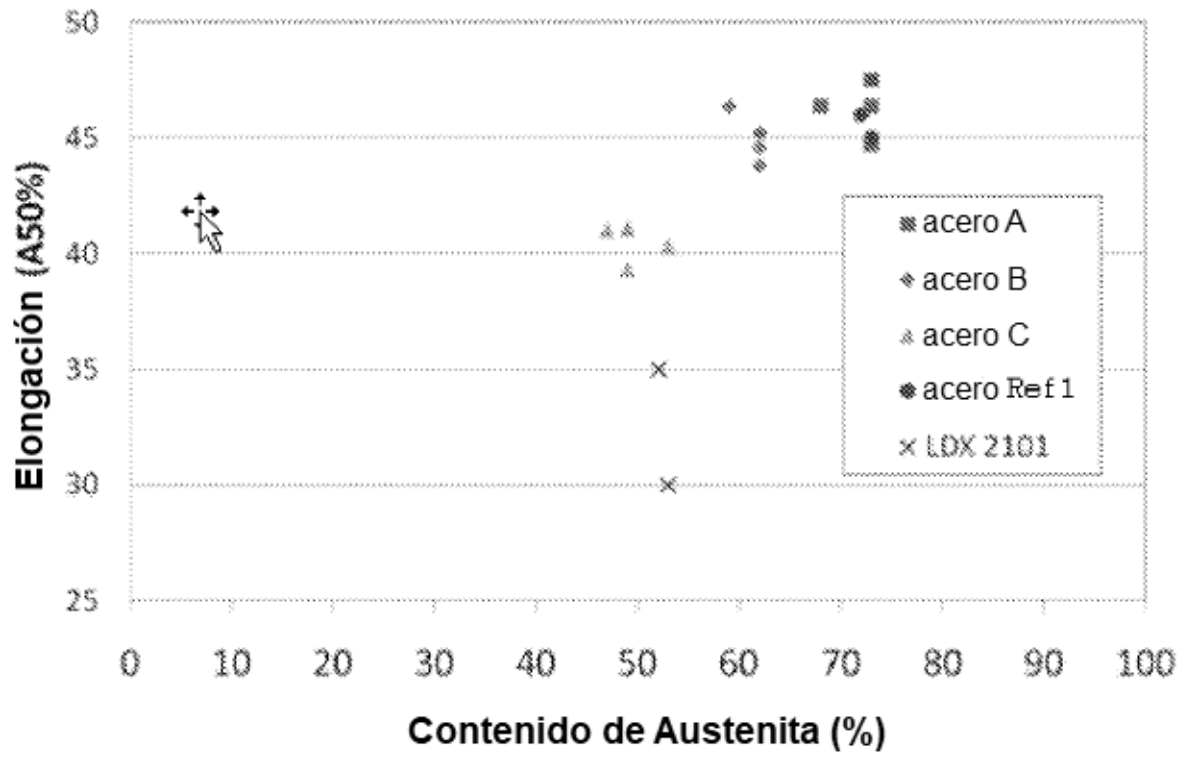


Fig. 4

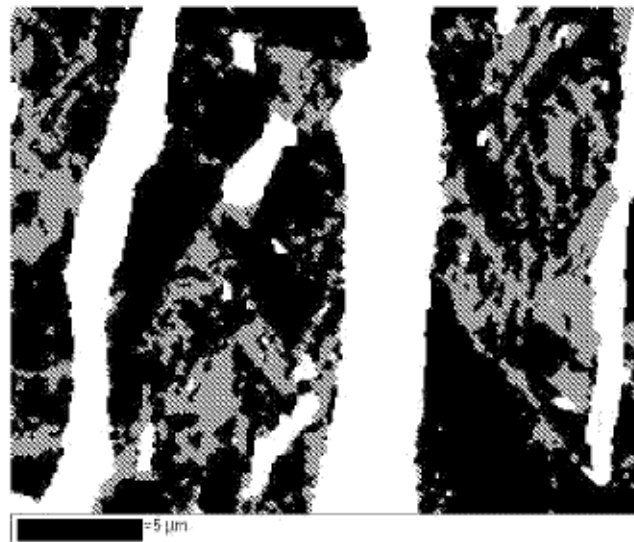


Fig. 5

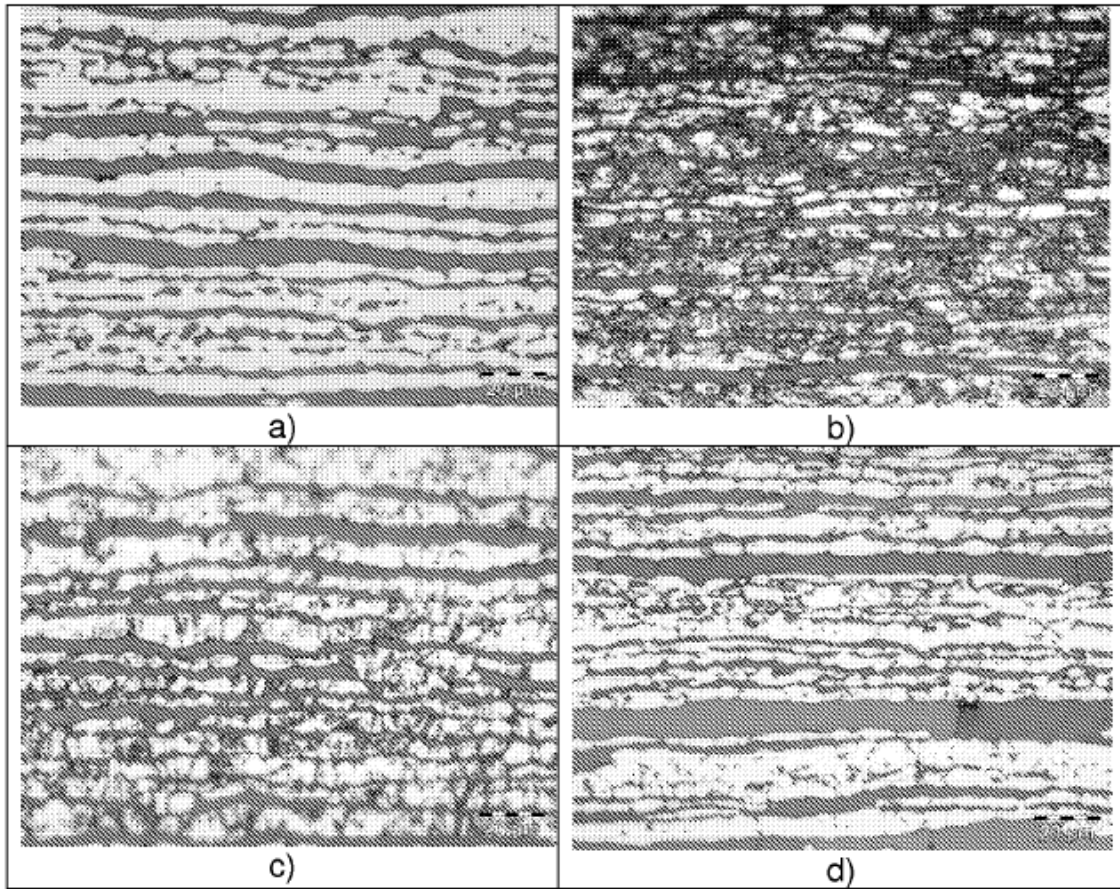


Fig. 6

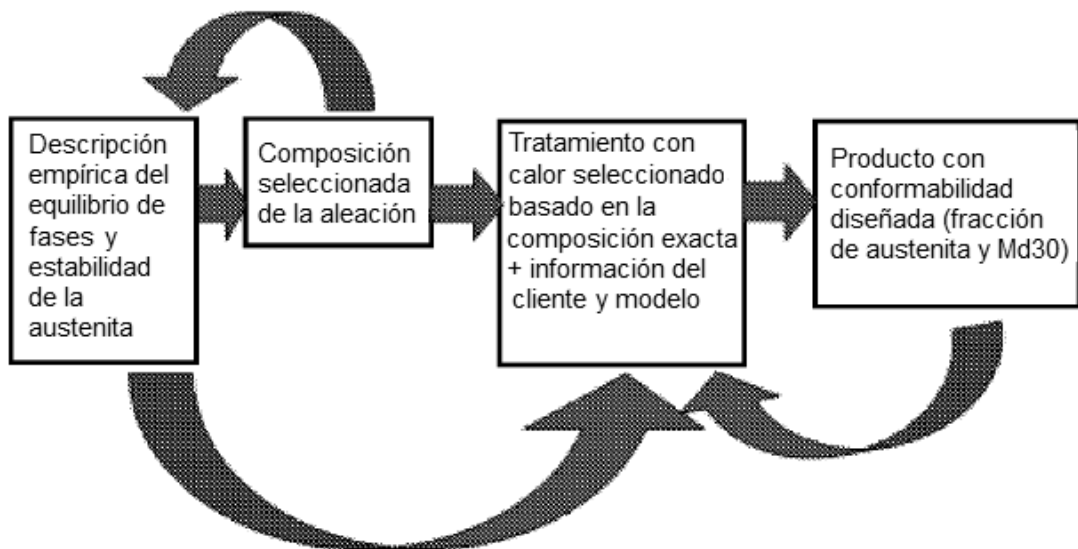


Fig. 7