

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 758**

51 Int. Cl.:

C22C 38/46	(2006.01)	C22C 38/48	(2006.01)
C22C 38/50	(2006.01)		
C22C 38/52	(2006.01)		
C22C 38/54	(2006.01)		
C22C 38/42	(2006.01)		
C22C 38/00	(2006.01)		
C22C 38/44	(2006.01)		
C22C 38/58	(2006.01)		
C22C 38/02	(2006.01)		
C22C 38/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2015 PCT/FI2015/050415**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15193542**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2015 E 15809637 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3158101**

54 Título: **Acero inoxidable dúplex**

30 Prioridad:

17.06.2014 FI 20145575

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

12.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OLIVER, JAMES y
JONSSON, JAN Y.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 758 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

Esta invención se refiere a un acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex que tiene una alta capacidad de conformabilidad con el efecto TRIP (Plasticidad Inducida por Transformación) y una alta resistencia a la corrosión y un equivalente optimizado de resistencia a las picaduras (PRE). El efecto de plasticidad inducida por la transformación (TRIP) se refiere a la transformación de la austenita retenida metaestable en martensita durante la deformación plástica como resultado de la tensión o deformación impuesta. Esta propiedad permite que los aceros inoxidables que tienen el efecto TRIP tengan una alta conformabilidad, al tiempo que conservan una excelente resistencia.

La solicitud de patente EP 2172574 y la solicitud de patente JP 2009052115 describen un acero inoxidable austeno-ferrítico que contiene en % en peso 0,002-0,1% de C, 0,05-2% de Si, 0,05-5% de Mn, 17-25% de Cr, 0,01-0,15% de N, opcionalmente menos que 5% de Ni, opcionalmente menos que 5% de Cu, opcionalmente menos que 5% de Mo, opcionalmente menos que 0,5% de Nb y opcionalmente menos que 0,5% de Ti. La temperatura M_d se ha calculado a partir de la composición química de la fase austenita, cuya fracción volumétrica en el acero es del 10 al 50% utilizando la fórmula

$$M_d = 551 - 642(C+N) - 9,2Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 29(Ni+Cu) - 18,5Mo.$$

La temperatura M_d está limitada al intervalo de $-10^\circ\text{C} \leq M_d \leq 110^\circ\text{C}$. El equivalente a la resistencia a las picaduras (PRE), que se calcula utilizando la fórmula

$$\text{PRE} = \%Cr + 3,3*(\%Mo) + 10*\%N - \%Mn,$$

se describe como mayor que 18. En la solicitud de patente EP 2172574 y en la solicitud de patente JP 2009052115 el contenido de Mo es solo opcional, y para el cálculo de la temperatura M_d se basa en que la composición química de la fase de austenita que sólo es 10 – 50% en volumen de toda la microestructura.

La solicitud de patente EP 1715073 describe un acero inoxidable ferrítico austenítico que contiene en % en peso menos que 0,2% de C, menos que 4% de Si, menos que 12% de Mn, 15-35% de Cr, menos que 3% de Ni, 0,05-0,6% de N, opcionalmente menos que 4% de Cu, opcionalmente menos que 4% de Mo, opcionalmente menos que 0,5% de V y opcionalmente menos que 0,1% de Al. La fracción en volumen de la fase de austenita está en el intervalo de 10 a 85%, y la cantidad de (C+N) en la fase de austenita está en el intervalo de 0,16 a 2% en peso. La solicitud de patente EP 1715073 también tiene molibdeno (Mo) como elemento opcional.

Se conoce a partir de la solicitud de patente WO 2011/135170 un método para fabricar un acero inoxidable ferrítico-austenítico que tiene buena conformabilidad y alta elongación, cuyo acero contiene un % en peso menor que 0,05% de C, 0,2-0,7% de Si, 2-5% de Mn, 19-20,5% de Cr, 0,8-1,35% de Ni, menos que 0,6% de Mo, menos que 1% de Cu, 0,16-0,24% de N, siendo el resto hasta 100% hierro y las impurezas inevitables. El acero inoxidable de la solicitud de patente WO 2011/135170 se trata térmicamente para que la microestructura del acero inoxidable contenga 45-75% de austenita en la condición de tratamiento térmico, y la microestructura restante es ferrita. Además, la temperatura medida M_{d30} del acero inoxidable se ajusta entre 0 y 50°C con el fin de utilizar el efecto TRIP para mejorar la conformabilidad del acero inoxidable.

Además, por la solicitud de patente WO 2013/034804 se conoce un acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex que utiliza el efecto TRIP, que contiene menos que 0,04% en peso de C, menos que 0,7% en peso de Si, menos que 2,5% en peso de Mn, 18,5-22,5% en peso de Cr, 0,8-4,5% en peso de Ni, 0,6-1,4% en peso de Mo, menos que 1% en peso de Cu, 0,10-0,24% peso de N, siendo el resto hierro e impurezas inevitables que se producen en los aceros inoxidables. El azufre se limita a menos que 0,010% en peso y, preferiblemente, a menos que 0,005% en peso, el contenido de fósforo es menor que 0,040% en peso y la suma de azufre y fósforo (S+P) es menor que 0,04% en peso, y el contenido total de oxígeno es inferior a 100 ppm. El acero inoxidable dúplex opcionalmente contiene uno o más elementos agregados en lo siguiente: el contenido de aluminio se maximiza a menos que 0,04% en peso y, preferiblemente, el máximo es menor que 0,03% en peso. Además, el boro, el calcio y el cerio se agregan opcionalmente en pequeñas cantidades; los contenidos preferidos de boro y calcio son menores que 0,003% en peso y para cerio menos que 0,1% en peso. Opcionalmente, el cobalto se puede agregar hasta un 1% en peso para un reemplazo parcial de níquel, y el wolframio se puede agregar hasta un 0,5% en peso como reemplazo parcial de molibdeno. También se pueden agregar opcionalmente uno o más del grupo que contiene niobio, titanio y vanadio en el acero inoxidable dúplex de la invención, estando limitados los contenidos de niobio y titanio hasta 0,1% en peso y el contenido de vanadio hasta 0,2% en peso.

De acuerdo con la solicitud de patente WO 2013/034804, el equivalente de resistencia a la picaduras (PRE) se ha optimizado para proporcionar una buena resistencia a la corrosión, que está en el intervalo de 27-29,5. El efecto TRIP (Plasticidad Inducida por la Transformación) en la fase de austenita se mantiene de acuerdo con la temperatura M_{d30} medida en el intervalo de $0-90^\circ\text{C}$, preferiblemente en el intervalo de $10-70^\circ\text{C}$, con el fin de garantizar la buena conformabilidad. La proporción de la fase de austenita en la microestructura del acero inoxidable dúplex de la invención se encuentra en la condición de tratamiento térmico 45-75% en volumen, ventajosamente 55-

65% en volumen, siendo el resto ferrita, con el fin de crear condiciones favorables para el TRIP efecto. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo utilizando diferentes métodos de tratamiento térmico, como el recocido en disolución, el recocido por inducción de alta frecuencia o el recocido local, en el intervalo de temperatura de 900 a 1200 °C, preferiblemente de 950 a 1150°C. El documento JPH 03082739 describe un acero inoxidable dúplex excelente por su resistencia a la corrosión y maleabilidad en caliente.

El objetivo de la presente invención es mejorar las propiedades de los aceros inoxidables dúplex descritos en la técnica anterior y lograr un nuevo acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex que utilice el efecto TRIP con un alto equivalente de resistencia a las picaduras (PRE) y que, por lo tanto, proporcione una resistencia superior a la corrosión. Las características esenciales de la invención se listan en las reivindicaciones adjuntas. Según la invención, el acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex contiene menos que 0,04% en peso de C, 0,2-0,8% en peso de Si, 0,3-2,0% en peso de Mn, 14,0-19,0% en peso de Cr, 2,0-5,0% en peso de Ni, 4,0-7,0% en peso de Mo, menos que 4,5% en peso de W, 0,1-1,5% en peso de Cu, 0,14-0,23% en peso de N, siendo el resto hierro e impurezas inevitables que se producen en los aceros inoxidables. El azufre está limitado a menos que 0,010% en peso y, preferiblemente, a menos que 0,005% en peso, el contenido de fósforo es inferior a 0,040% en peso y la suma de azufre y fósforo (S+P) es menor que 0,04% en peso, y el contenido total de oxígeno es inferior a 100 ppm.

El acero inoxidable dúplex de la invención contiene opcionalmente uno o más elementos agregados en lo siguiente: el contenido de aluminio se maximiza a menos que 0,04% en peso y, preferiblemente, el máximo es menor que 0,03% en peso. Además, el boro, el calcio, el cerio y el magnesio se agregan opcionalmente en pequeñas cantidades; los contenidos preferidos de boro y calcio son menores que 0,004% en peso, para cerio menos que 0,1% en peso y para magnesio menos que 0,05% en peso. Opcionalmente, se puede agregar cobalto hasta 1% en peso para un reemplazo parcial de níquel. También al acero inoxidable dúplex de la invención se puede agregar opcionalmente uno o más del grupo que contiene niobio, titanio y vanadio, estando limitados los contenidos de niobio y titanio hasta 0,1% en peso y limitado el contenido de vanadio hasta 0,2% en peso.

Según la invención, se observa que al aumentar el contenido de molibdeno al intervalo de 4,0-7,0% en peso, es necesario disminuir el contenido de cromo al intervalo de 14,0-19,0% en peso. En esta condición, la suma de los contenidos de molibdeno, cromo y wolframio opcionales en porcentajes en peso que se calcula con la fórmula $Cr+Mo+0,5W$ está en el intervalo de 20 a 23,5% en peso, donde la relación $Cr/(Mo+0,5W)$ está en el intervalo de 2-4,75.

De acuerdo con el acero inoxidable de la invención, el equivalente de resistencia a las picaduras (PRE) se ha optimizado para proporcionar una buena resistencia a la corrosión, estando en el intervalo de 35-42. El efecto TRIP (Plasticidad Inducida por la Transformación) en la fase de austenita se mantiene de acuerdo con la temperatura M_{d30} medida en el intervalo de -30-+90°C, preferiblemente en el intervalo de 0-+60°C, con el fin de garantizar la buena conformabilidad. La temperatura M_{d30} , que es una medida de la estabilidad de la austenita al efecto TRIP, se define como la temperatura a la cual una deformación verdadera de 0,3 produce una transformación del 50% de la austenita en martensita. La proporción de la fase de austenita en la microestructura del acero inoxidable dúplex de la invención se encuentra en la condición de tratamiento térmico 50-80% en volumen, ventajosamente 55-70% en volumen, siendo el resto ferrita, con el fin de crear condiciones favorables para el efecto TRIP. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo utilizando diferentes métodos de tratamiento térmico, tales como el recocido por disolución, el recocido por inducción de alta frecuencia, el recocido local o cualquier otro tipo de tratamiento térmico en el intervalo de temperatura de 900 a 1200 °C, preferiblemente de 950 a 1150°C.

De acuerdo con la invención, la suma de cromo, molibdeno y wolframio opcional con la fórmula $Cr+Mo+0,5W$ es crítica para mantener la temperatura M_{d30} en el intervalo deseado con el fin de garantizar una buena conformabilidad.

Los efectos de diferentes elementos en la microestructura se describen a continuación, los contenidos de los elementos se describen en % en peso:

El carbono (C) se divide en la fase austenita y tiene un fuerte efecto sobre la estabilidad de la austenita. El carbono se puede agregar hasta el 0,04%, pero los valores más altos tienen una influencia perjudicial sobre la resistencia a la corrosión.

El nitrógeno (N) es un importante estabilizante de austenita en los aceros inoxidables dúplex y, como el carbono, aumenta la estabilidad frente a la martensita. El nitrógeno también aumenta la resistencia, el endurecimiento por deformación y la resistencia a la corrosión. Las expresiones empíricas generales en la temperatura M_{d30} indican que el nitrógeno y el carbono tienen la misma fuerte influencia sobre la estabilidad de la austenita. Debido a que el nitrógeno se puede agregar a los aceros inoxidables en mayor medida que el carbono sin efectos adversos sobre la resistencia a la corrosión, los contenidos de nitrógeno de 0,14 a 0,23% son efectivos en los aceros inoxidables actuales.

El silicio (Si) normalmente se agrega a los aceros inoxidables con fines de desoxidación en el taller de fundición y no debe ser inferior al 0,2%. El silicio estabiliza la fase de ferrita en los aceros inoxidables dúplex, pero tiene un efecto estabilizante más fuerte sobre la estabilidad de la austenita frente a la formación de martensita que el que se

muestra en las expresiones actuales. Por esta razón, el silicio se maximiza a 0,8%, preferiblemente a 0,5%.

El manganeso (Mn) es una adición importante para estabilizar la fase de austenita y para aumentar la solubilidad del nitrógeno en el acero inoxidable. El manganeso puede reemplazar parcialmente el caro níquel y llevar el acero inoxidable al equilibrio de fase correcto. Un valor demasiado alto en el contenido reducirá la resistencia a la corrosión. El cobre tiene un efecto más fuerte sobre la estabilidad de la austenita frente a la martensita de deformación y, por lo tanto, el contenido de manganeso tiene que abordarse cuidadosamente. El intervalo de manganeso será de 0,3-2,0%.

El cromo (Cr) es la adición principal para hacer que el acero sea resistente a la corrosión. Al ser el estabilizante de la ferrita, el cromo es también la adición principal para crear un equilibrio de fase adecuado entre la fase de austenita y la fase de ferrita. Además, y junto con el molibdeno, el cromo aumenta considerablemente la resistencia a la formación de martensita. Con el fin de proporcionar un alto PRE mientras se mantiene un efecto TRIP óptimo, el intervalo de cromo se limita a 14,0%-19,0% gracias al aumento en el contenido de molibdeno. Preferiblemente, el contenido de cromo es 14,0-18,0%.

El níquel (Ni) es un elemento de aleación esencial para estabilizar la fase de austenita y para una buena ductilidad y se debe agregar al menos un 2,0% al acero inoxidable de la invención. Para tener una gran influencia en la estabilidad de la austenita frente a la formación de martensita, el níquel tiene que estar presente en un intervalo estrecho. Además, debido al alto costo del níquel y a la fluctuación del precio, el níquel debe maximizarse en el acero inoxidable de la invención hasta el 5,0%.

El cobre (Cu) normalmente está presente como un residuo de 0,1-0,5% en la mayoría de los aceros inoxidables, cuando las materias primas en gran parte están en forma de chatarra de acero inoxidable que contiene este elemento. El cobre es un estabilizante débil de la fase austenita, pero tiene un fuerte efecto sobre la resistencia a la formación de martensita y debe considerarse en la evaluación de la conformabilidad de los actuales aceros inoxidables. Las adiciones de cobre también pueden aumentar la resistencia a la fase sigma. Se puede hacer una adición intencionada hasta el intervalo de 0,1-1,5%, pero preferiblemente el contenido de cobre está en el intervalo de 0,1-0,7%, más preferiblemente en el intervalo de 0,1-0,5%.

El molibdeno (Mo) es un estabilizante de la ferrita que se puede agregar para aumentar fuertemente la resistencia a la corrosión y, por lo tanto, el molibdeno debe tener un contenido de al menos el 4,0% con el fin de lograr un alto PRE. Además, el molibdeno, como el cromo, aumenta considerablemente la resistencia a la formación de martensita y reduce el efecto TRIP. Por lo tanto, el molibdeno se agrega al acero inoxidable de la invención para contrarrestar el efecto del cromo en términos de TRIP y PRE. Con esta finalidad, el molibdeno se debe maximizar hasta el 7,0%, preferiblemente al 6,5%.

El wolframio (W) tiene propiedades similares que el molibdeno y algunas veces puede reemplazar al molibdeno. Sin embargo, el wolframio y el molibdeno promueven la precipitación de la fase sigma y la suma de los contenidos de molibdeno y wolframio de acuerdo con la fórmula $(Mo + 0,5W)$ debe ser inferior al 7,0%, preferiblemente 4,0-6,6%, donde es posible manejar la promoción de las fases sigma y chi en procesos técnicamente relevantes. La influencia más importante del wolframio es el impacto sorprendentemente positivo en el efecto TRIP que, a su vez, podría estar relacionado con el efecto en la energía de falla de apilamiento de la aleación, ya que la energía de falla de apilamiento controla la respuesta de deformación en términos de deslizamiento por dislocaciones, hermanamiento o formación de martensita. Con este propósito, cuando se usa wolframio para reemplazar el molibdeno, el wolframio debe limitarse hasta el 3,5%, pero preferiblemente al menos 0,5%.

Con el fin de tener las condiciones óptimas para el efecto TRIP y el valor deseado de PRE según la invención, el coeficiente de los contenidos de cromo, molibdeno y wolframio opcional en % en peso está en el intervalo de $20 < (Cr+Mo+0,5W) < 23,5$ donde la relación $Cr/(Mo+0,5W)$ está en el intervalo de 2-4,75.

El boro (B), el calcio (Ca) y el cerio (Ce) se agregan en pequeñas cantidades en los aceros dúplex para mejorar la maleabilidad en caliente y no en contenidos demasiado altos, ya que esto puede deteriorar otras propiedades. Los contenidos preferidos de boro y calcio en el acero inoxidable de la invención son menores que 0,004% y para cerio menores que 0,1%.

El magnesio (Mg) es un formador fuerte de óxido y sulfuro. Cuando se agrega como etapa final en la fabricación del acero, forma sulfuro de magnesio (MgS) y transforma una posible fase eutéctica de sulfuro de bajo punto de fusión en una morfología más estable con una mayor temperatura de fusión, mejorando así la ductilidad en caliente de la aleación. El contenido de magnesio está limitado a menos que 0,05%.

El azufre (S) en los aceros dúplex deteriora la maleabilidad en caliente y puede formar inclusiones de sulfuro que influyen negativamente en la resistencia a la corrosión por picaduras. Por lo tanto, el contenido de azufre debe limitarse a menos que 0,010% y preferiblemente a menos que 0,005%.

El fósforo (P) deteriora la maleabilidad en caliente y puede formar partículas o películas de fosforo que influyen negativamente en la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el contenido de fósforo debe limitarse a menos que 0,040%, y de modo que la suma de los contenidos de azufre y fósforo (S+P) sea menor que 0,04%.

5 El oxígeno (O) junto con otros elementos residuales tiene un efecto adverso sobre la ductilidad en caliente. La presencia de inclusiones de óxidos puede reducir la resistencia a la corrosión (corrosión por picaduras) dependiendo del tipo de inclusión. Un alto contenido de oxígeno también reduce la resistencia al impacto. De manera similar al azufre, el oxígeno mejora la penetración de la soldadura al cambiar la energía de la superficie del baño de soldadura. Para el acero inoxidable de la invención, la concentración máxima de oxígeno aconsejable es inferior a 100 ppm. En el caso de un polvo metálico, el contenido máximo de oxígeno puede ser de hasta 250 ppm.

10 El aluminio (Al) debe mantenerse en una baja concentración en el acero inoxidable dúplex de la invención con alto contenido de nitrógeno, ya que estos dos elementos pueden combinarse y formar nitruros de aluminio que deteriorarán la resistencia al impacto. El contenido de aluminio está limitado a menos que 0,04% y preferiblemente a menos que 0,03%.

15 El cobalto (Co) tiene un comportamiento metalúrgico similar al de su elemento hermano, el níquel y el cobalto pueden tratarse de manera muy similar en la producción de acero y aleaciones. El cobalto inhibe el crecimiento del grano a temperaturas elevadas y mejora considerablemente la retención de la dureza y la resistencia en caliente. El cobalto aumenta la resistencia a la erosión por cavitación y el endurecimiento por deformación. El cobalto reduce el riesgo de formación de la fase sigma en los aceros inoxidables súper dúplex. El contenido de cobalto está limitado hasta el 1,0%.

20 Los elementos "micro-aleantes" de titanio (Ti), vanadio (V) y niobio (Nb) pertenecen a un grupo de adiciones llamadas así porque cambian significativamente las propiedades de los aceros en bajas concentraciones, a menudo con efectos beneficiosos en el acero al carbono, pero en el caso de los aceros inoxidables dúplex, también contribuyen a cambios de propiedades no deseados, tales como propiedades de impacto reducidas, niveles más altos de defectos en la superficie y ductilidad reducida durante la fundición y el laminado en caliente. Muchos de estos efectos dependen de su fuerte afinidad por el carbono y, en particular, el nitrógeno en el caso de los modernos aceros inoxidables dúplex. En la presente invención, el niobio y el titanio deben limitarse a una concentración máxima de 0,1%, mientras que el vanadio es menos perjudicial y debe ser menor que 0,2%.

25 La presente invención se describe con más detalle con referencia a los dibujos donde:

La Figura 1 ilustra la dependencia de la temperatura M_{d30} mínima y máxima y los valores de PRE entre los contenidos de los elementos Si+Cr, Cu+Mo+0,5W y Cr+Mo+0,5W en las aleaciones de la invención ensayadas,

30 La Figura 2 ilustra un ejemplo con valores constantes de C+N y Mn+Ni para la dependencia de la temperatura M_{d30} mínima y máxima y los valores de PRE entre los contenidos de los elementos Si+Cr y Cu+Mo+0,5W en las aleaciones de la invención ensayadas según la Fig. 1,

La Figura 3 ilustra la dependencia de la temperatura M_{d30} mínima y máxima y los valores de PRE entre los contenidos de los elementos C+N y Mn+Ni en las aleaciones de la invención ensayadas, y

35 La Figura 4 ilustra un ejemplo con valores constantes de Si+Cr y Cu+Mo+0,5W para la dependencia de la temperatura M_{d30} mínima y máxima y los valores de PRE entre los contenidos de los elementos C+N y Mn+Ni en las aleaciones de invención ensayadas según la Fig. 3.

40 En función de los efectos de los elementos, el acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según la invención se presenta con las composiciones químicas A a P como se menciona en la tabla 1. La tabla 1 contiene también la composición química del acero inoxidable dúplex de referencia comúnmente conocido como 2205 (Q) y los aceros inoxidables dúplex de referencia de la solicitud de patente WO 2011/135170 nombrados como R y la solicitud de patente WO 2013/034804 denominados S, todos los contenidos de la tabla 1 en % en peso.

Tabla 1

Aleación	C %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Cu %	N %	Mo %	W %
A	0,025	0,57	0,78	18,29	3,82	0,42	0,183	4,10	-
B	0,02	0,42	0,92	17,6	4,2	0,46	0,194	4,37	0,024
C	0,023	0,72	1,01	18,36	3,83	0,47	0,203	4,04	0,87
D	0,028	0,59	0,77	18,23	3,79	0,47	0,179	4,24	-
E	0,024	0,66	1,41	16,61	2,48	1,02	0,197	4,28	-
F	0,021	0,48	0,94	16,51	4,25	0,45	0,194	4,54	1,22
G	0,025	0,51	0,83	18,37	3,81	0,43	0,164	4,34	-

H	0,023	0,54	1,71	16,40	2,40	0,42	0,189	4,50	-
I	0,02	0,56	0,88	16,38	4,39	0,46	0,184	4,28	4,36
J	0,022	0,47	0,70	16,71	4,65	0,46	0,142	4,63	-
K	0,023	0,5	0,86	16,28	3,93	0,45	0,186	4,53	1,14
L	0,02	0,55	0,88	15,3	4,3	0,44	0,183	5,41	2,2
M	0,027	0,50	0,84	16,00	3,24	0,43	0,162	5,60	-
N	0,023	0,52	0,85	17,10	4,68	0,45	0,172	5,97	-
O	0,025	0,53	0,84	16,99	4,62	0,44	0,145	6,06	-
P	0,025	0,47	0,81	14,26	3,17	0,43	0,192	6,28	-
Q	0,021	0,45	1,25	22,25	5,60	0,45	0,180	3,10	-
R	0,040	0,40	3,00	20,20	1,20	0,40	0,220	0,40	-
S	0,026	0,46	0,99	20,08	3,03	0,36	0,178	1,19	-

Las aleaciones A - P se fabricaron en un horno de inducción al vacío en una escala de laboratorio de 1 kg en pequeñas placas que fueron forjadas y laminadas en frío hasta un espesor de 1,5 mm.

5 Las aleaciones referidas como Q a S se produjeron en una escala de producción de 100 toneladas, seguido por laminación en caliente y laminación en frío en forma de bobina con dimensiones finales variables.

Cuando se comparan los valores en la Tabla 1, los contenidos de cromo, níquel, molibdeno y wolframio en los aceros inoxidable dúplex de la invención son significativamente diferentes de los aceros inoxidable de referencia Q, R y S.

10 Se determinaron las propiedades, los valores de la temperatura M_{d30} y de PRE de las composiciones químicas de la tabla 1 y los resultados se presentan en la siguiente tabla 2.

La temperatura M_{d30} predicha (M_{d30} Nohara) de la fase austenita en la tabla 2 se calculó utilizando la expresión Nohara (1) establecida para los aceros inoxidable austeníticos

$$M_{d30} = 551 - 462(C+N) - 9,2Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 29(Ni+Cu) - 18,5Mo - 68Nb \quad (1)$$

cuando se recuecen a la temperatura de 1050 °C.

15 Las temperaturas reales medidas de M_{d30} (M_{d30} medidas) de la tabla 2 se establecieron deformando las muestras de tracción hasta una deformación verdadera de 0,30 a diferentes temperaturas y midiendo la fracción de martensita transformada con el equipo Satmagan. Satmagan es una balanza magnética en la que la fracción de la fase ferromagnética se determina colocando una muestra en un campo magnético de saturación y comparando las fuerzas magnéticas y gravitacionales inducidas por la muestra.

20 Las temperaturas calculadas de M_{d30} (M_{d30} calc) en la tabla 2 se lograron de acuerdo con una restricción matemática de optimización.

El equivalente de la resistencia a las picaduras (PRE) se calcula utilizando la fórmula (2):

$$PRE = \%Cr + 3,3*(\%Mo+0,5\%W) + 30*\%N - \%Mn \quad (2).$$

25 Las sumas de los contenidos de los elementos para C+N, Cr+Si, Cu+Mo+0,5W, Mn+Ni y Cr+Mo+0,5W en % en peso también se calculan para las aleaciones de la tabla 1 en la tabla 2. Las sumas C+N y Mn+Ni representan estabilizantes de austenita, mientras que la suma Si+Cr representa estabilizantes de ferrita y la suma Cu+Mo+0,5W elementos que tienen resistencia a la formación de martensita. La fórmula de suma Cr+Mo+0,5W es crítica para mantener la temperatura M_{d30} en el intervalo óptimo para garantizar una buena conformabilidad.

Las aleaciones C, D, G, I, N, O, P, Q, R y S están fuera del alcance de la presente invención.

30

Tabla 2

Aleación	C+N %	Si+Cr %	Mn+Ni %	Cu+Mo+0,5W %	Cr+Mo+0,5W %	M _{d30} calc °C	M _{d30} Nohara °C	M _{d30} medida °C	PRE
A	0,208	18,86	4,60	4,52	22,39	-23	-6,0	-25	36,5
B	0,214	18,02	5,12	4,83	21,97	3	13,4	15	35,2
C	0,226	19,08	4,84	4,95	22,84	-67	19,9		36,1
D	0,207	18,82	4,56	4,71	22,47	-31	-8,0	-40	36,8
E	0,221	17,27	3,89	5,30	20,89	22	23,2	15	35,2
F	0,225	16,90	4,80	5,46	21,53	18	3,2	23	38,3
G	0,189	18,88	4,64	4,77	22,71	-32	-2,6		36,8
H	0,212	16,94	4,11	4,92	20,90	63	44,5	63,4	35,2
I	0,217	16,40	4,81	5,93	21,50	-48	15,1		39,1
J	0,164	17,18	5,35	5,09	21,34	53	2,5	43	35,5
K	0,190	16,80	4,64	5,63	21,50	36	18,9	28	37,7
L	0,225	15,40	4,80	6,71	21,28	13	5,2	20	40,9
M	0,189	16,50	4,08	6,03	21,60	36	23,1	60	38,5
N	0,195	17,62	5,53	6,42	23,07	-57	-44,2	-67	41,1
O	0,170	17,52	5,46	6,50	23,05	-46	-30,8		40,5
P	0,217	14,73	3,98	6,71	20,54	89	23,9	75	39,9
Q	0,201	22,70	6,85	3,55	25,35	-194	-94,0		36,6
R	0,260	20,60	4,20	0,80	20,60	24,9	23,0	27	25,0
S	0,204	20,54	4,02	1,55	21,27	29,6	5,0	19	28,4

5 Cuando se compara los valores de la Tabla 2, el valor de PRE que tiene el intervalo de 35 a 42 es mucho más alto que el valor de PRE de los aceros inoxidable dúplex R y S referidos, lo que significa que la resistencia a la corrosión de las aleaciones A - P es mayor. El PRE es del mismo nivel o ligeramente más alto que la aleación de referencia Q.

10 Las temperaturas M_{d30} pronosticadas usando la expresión Nohara (1) son esencialmente diferentes de las temperaturas M_{d30} medidas para las aleaciones de la tabla 2. Además, en la tabla 2 se observa que las temperaturas M_{d30} calculadas concuerdan bien con las temperaturas M_{d30} medidas, y la restricción matemática de optimización utilizada para el cálculo es, por lo tanto, muy adecuada para los aceros inoxidable dúplex de la invención.

Las temperaturas M_{d30} calculadas para las aleaciones A-P son considerablemente más altas que la de la aleación de referencia R.

15 Las sumas de los contenidos de los elementos para C+N, Si+Cr, Mn+Ni, Cu+Mo+0,5W y Cr+Mo+0,5W en % en peso para el acero inoxidable dúplex de la presente invención se usaron en la restricción matemática de la optimización para establecer la dependencia, por una parte, entre C+ N y Mn+Ni, y, por otra parte, entre Si+Cr y Cu+Mo+0,5W. De acuerdo con esta restricción matemática de optimización, las sumas de Cu+Mo+0,5W y Si+Cr, respectivamente, las sumas Mn+Ni y C+N, forman los ejes x e y de una coordinación en las Figs. 1-4 donde se definen la dependencia lineal para los valores PRE mínimos y máximos (35<PRE<42) y para los valores de temperatura M_{d30} mínima y máxima (-30 <M_{d30}<+90).

De acuerdo con la Fig. 1, se establece una ventana de composición química para Si+Cr y Cu+Mo+0,5W con los intervalos preferidos de 0,14-0,27 para C+N y 2,3-7,0 para Mn+Ni cuando el acero inoxidable dúplex de la invención se recoció a la temperatura de 1050°C. También se observa en la Fig. 1 que la suma Si+Cr está limitada a $14,2 < (Si+Cr) < 19,80$ de acuerdo con el acero inoxidable de la invención. La Fig. 1 también muestra el co-efecto del contenido de cromo, molibdeno y wolframio opcional en % en peso, determinado en el intervalo de $20 < (Cr+Mo+0,5W) < 23,5$ con el fin de tener la temperatura M_{d30} deseada y los valores PRE deseados.

La ventana de composición química, que se encuentra dentro del marco del área a', b', c', d', e' y f' en la Fig. 1, se define con las siguientes posiciones etiquetadas de la coordinación en la tabla 3.

Tabla 3

	Si+Cr %	Cu+Mo+0,5W %	C+N %	Mn+Ni %
a'	19,80	4,11	0,14	2,30
b'	19,8	4,29	0,14	2,30
c'	17,27	6,90	0,14	2,30
d'	14,20	7,86	0,27	7,00
e'	14,20	6,66	0,27	7,00
f'	15,32	5,50	0,27	7,00

La Fig. 2 ilustra una ventana ejemplo de composición química de la Fig. 1 cuando se usan valores constantes de 0,221 para C+N y 3,90 para Mn+Ni en todos los puntos en lugar de los intervalos para C+N y Mn+Ni en la Fig. 1. Se dan las mismas limitaciones mínimas para la suma de Si+Cr en la Fig. 2 que en la Fig. 1. La ventana de composición química, que se encuentra dentro del marco del área a, b, c, d y e, en la Fig. 2, se define con las siguientes posiciones etiquetadas de la coordinación en la tabla 4.

Tabla 4

	Si+Cr %	Cu+Mo+0,5W %	C+N %	Mn+Ni %
a	18,92	4,55	0,221	3,90
b	15,95	7,55	0,221	3,90
c	14,20	8,08	0,221	3,90
d	14,20	7,21	0,221	3,90
e	15,91	5,45	0,221	3,90

La Fig. 3 ilustra una ventana de composición química para C+N y Mn+Ni con los intervalos de composición preferidos 0,14-0,27 para C+N y 2,3-7,0 para Mn+Ni, cuando el acero inoxidable dúplex se recoció a la temperatura de 1050°C. Además, de acuerdo con la invención, la suma C+N se limita a $0,14 < (C+N) < 0,27$ y la suma Mn+Ni se limita a $2,3 < (Mn+Ni) < 7,0$.

La ventana de composición química, que se encuentra dentro del marco del área p', q', r' y s' en la Fig. 3, se define con las siguientes posiciones etiquetadas de la coordinación en la tabla 5.

Tabla 5

	Si+Cr%	Cu+M0+0,5W %	C+N%	Mn+Ni%
p'	18,00	5,00	0,27	7,00
q'	16,00	5,30	0,14	7,00
r'	14,20	7,00	0,14	2,30
s'	17,30	6,80	0,27	2,30

El efecto de las limitaciones para C+N y Mn+Ni con los intervalos preferidos para el contenido de los elementos de la invención es que la ventana de composición química de la Fig. 3 está limitada únicamente por las limitaciones para las sumas mínima y máxima de C+N y Mn+Ni.

5 La Fig. 4 ilustra una ventana ejemplo de composición química de la Fig. 3 con los valores constantes de 17,3 para Cr+Si y 5,3 para Cu+Mo y además, con las limitaciones de (C+N)<0,27 y (Mn + Ni)> 2,3. La ventana de composición química, que se encuentra dentro del marco del área p, q, r, s y t en la Fig. 4, se define con las siguientes posiciones etiquetadas de la coordinación en la tabla 6.

Tabla 6

	Si+Cr%	Cu+Mo+0,5W %	C+N%	Mn+Ni%
p	17,30	5,30	0,270	4,90
q	17,30	5,30	0,26	5,90
r	17,30	5,30	0,14	2,40
s	17,30	5,30	0,14	2,30
t	17,30	5,30	0,27	2,30

10 Las aleaciones A - P de la presente invención, así como los materiales de referencia Q, R y S anteriores se ensayaron adicionalmente determinando los límites elásticos $R_{p0.2}$ y $R_{p1.0}$ y la resistencia a la tracción R_m , así como los valores de la elongación para A_{50} , A_5 y A_g en la dirección longitudinal donde A_g es la elongación uniforme o elongación a la inestabilidad plástica. La velocidad de endurecimiento por trabajo de las aleaciones se describe mediante los valores n derivados de la ecuación (3)

15
$$\sigma = K\epsilon^n \quad (3),$$

en la que σ es la tensión, K es el índice de resistencia, ϵ es la deformación plástica y n es el exponente del endurecimiento por deformación.

20 Debido al efecto TRIP de las aleaciones de la presente invención, los valores n se derivan dentro de los intervalos de deformación $\epsilon = 10-15\%$ ($n(10-15\%)$) y $\epsilon = 15-20\%$ ($n(15-20\%)$), ya que no es posible ajustar la ecuación (3) a todo el intervalo de deformaciones.

La tabla 7 contiene los resultados de los ensayos A - P para las aleaciones de la invención, así como los valores respectivos para los aceros inoxidables dúplex de referencia C, D, G, I, N, O, P, Q, R y S.

Tabla 7

Aleación	$R_{p0.2}$ (MPa)	$R_{p1.0}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_{50} (%)	A_5 (%)	A_g (%)	N(10-15%)	N(15-20%)
A	-	-	-	-	-	-	-	-
B	462	559	744	35,4	32,9	37,9	0,21	0,23
C	510	605	753	39,6	41,5	26,9	0,20	0,20
D	468	562	749	34,6	37,4	22,1	0,21	0,22
E	465	563	763	45,4	49,1	31,8	0,21	0,23
F	545	634	796	36,0	38,8	22,7	0,24	0,25
G	490	562	725	28,9	31,1	19,9	0,19	0,20
H	476	548	956	32,0	34,4	26,9	0,50	0,49
I	502	589	832	39,8	42,1	34,9	0,21	0,23
J	412	485	796	44,7	47,8	40,2	0,27	0,35
K	497	610	793	37,3	40,1	36,3	0,24	0,20

L	541	631	824	46,0	49,3	34,8	0,23	0,24
M	418	485,5	845	43,3	46,7	39,8	0,29	0,40
N	-	-	-	-	-	-	-	-
O	525	601	781	27,9	30,3	20,9	0,20	0,21
P	464	540	969	25,4	27,3	22,0	0,55	0,41
Q	634	715	845	26,0	28,1	16,0	0,15	0,18
R	498	544	787	45,2	49,0	40,0	0,16	0,23
S	562	626	801	40,4	44,3	35,5	0,17	0,27

5 Los resultados en la tabla 7 muestran que los valores de los límites elásticos $R_{p0.2}$ y $R_{p1.0}$ para las aleaciones A - P son más bajos que los valores respectivos para los aceros inoxidable dúplex de referencia Q, R y S y el valor de resistencia a la tracción R_m es similar a los aceros inoxidable dúplex de referencia Q, R y S. Los valores de elongación A_{50} , A_5 y A_g de las aleaciones A - P son más altos que la aleación de referencia Q con un PRE similar. Debido a que las aleaciones A-P según la invención se fabrican a escala de laboratorio y los aceros inoxidable dúplex de referencia Q, R y S se producen a escala de producción, los valores de resistencia de la tabla 7 no son directamente comparables entre sí.

10 Los valores n de las aleaciones A-P son todos más altos que la aleación de referencia Q, lo que indica la importancia del efecto TRIP para la velocidad de endurecimiento por trabajo. En comparación con las aleaciones de referencia R y S, los valores $n(10-15\%)$ son algo más altos, mientras que los valores $n(15-20\%)$ son considerablemente más altos, lo que indica la velocidad de endurecimiento por trabajo optimizada de las aleaciones AP de la presente invención que utiliza el efecto TRIP.

15 Para las aleaciones de la presente invención, el valor n es mayor que 0,2 a $\epsilon = 10-15\%$ y la elongación A_g es mayor que 19, preferiblemente mayor que 25.

20 El acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex de la invención se puede producir como lingotes, planchas, desbastes, palanquillas y productos planos como placas, láminas, tiras, bobinas y productos largos tales como barras, varillas, alambres, perfiles y formas, tubos y/o tuberías soldadas y sin costura. Además, se pueden producir productos adicionales tales como polvo metálico, perfiles y formas conformadas.

REIVINDICACIONES

1. Acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex que tiene una alta conformabilidad utilizando el efecto TRIP y una alta resistencia a la corrosión con el equivalente de alta resistencia a las picaduras, caracterizado por que el acero inoxidable dúplex contiene menos que 0,04% en peso de carbono, 0,2 - 0,8% en peso de silicio, 0,3 - 2,0% en peso de manganeso, 14,0 - 19,0% en peso de cromo, 2,0 - 5,0% en peso de níquel, 4,0 - 7,0% en peso de molibdeno y menos que 4,5% en peso de wolframio, 0,1 - 1,5% en peso de cobre, 0,14 - 0,23% en peso de nitrógeno, opcionalmente contiene uno o más elementos añadidos: menos que 0,04% en peso de Al, menos que 0,004% en peso de B, menos que 0,004% en peso de Ca, menos que 0,1% en peso de Ce, hasta 1% en peso de Co, hasta 0,1% en peso de Nb, hasta 0,1% en peso de Ti, hasta 0,2% en peso V, siendo el resto hierro e impurezas inevitables menores que 0,010% en peso, preferiblemente menor que 0,005% en peso de S, menor que 0,040% en peso de P, de modo que la suma (S + P) sea menor que 0,04% en peso, y el contenido total de oxígeno es inferior a 100 ppm en el acero inoxidable, y que el co-efecto de los contenidos de cromo, molibdeno y wolframio en % en peso está en el intervalo de $20 < (Cr+Mo+0,5W) < 23,5$, donde la relación $Cr/(Mo+0,5W)$ está en el intervalo de 2 - 4,75, y el valor equivalente de la resistencia a las picaduras (PRE) está en el intervalo de 35 - 42, la temperatura M_{d30} está en el intervalo de (-30°C) - (+90°C), donde las fórmulas de $PRE = \%Cr + 3,3*(\%Mo+0,5\%W) + 30*\%N - \%Mn$ y $M_{d30} = 551 - 462(C+N) - 9,2Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 29(Ni+Cu) - 18,5Mo - 68Nb$ cuando se recuece a la temperatura de 1050 °C.
2. Acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción de la fase de austenita en la microestructura es de 50 - 80% en volumen, ventajosamente 55 - 70% en volumen, siendo el resto ferrita, después de ser tratado térmicamente en el intervalo de temperatura de 900 - 1200 °C, preferiblemente 950 - 1150 °C.
3. Acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la temperatura M_{d30} medida está en el intervalo de 0 °C - (+60°C).
4. Acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que para las aleaciones, la elongación de A_g es mayor que 19%, preferiblemente mayor que 25%.
5. Acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la velocidad de endurecimiento por trabajo para las aleaciones se describe mediante el valor n para que el exponente del endurecimiento por deformación sea mayor que 0,2 a $\epsilon = 10-15\%$.
6. Acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido de cromo es 14,0 - 18,0% en peso.
7. Acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido de cobre es 0,1 - 0,7% en peso, preferiblemente 0,1 - 0,5% en peso.
8. Acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido de molibdeno es 4,0 - 6,5% en peso.
9. Acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido de wolframio es menor que 3,0% en peso.
10. Acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la suma de los contenidos de molibdeno (Mo) y wolframio (W) de acuerdo con la fórmula $(Mo + 0,5W)$ es menor que 7,0% en peso, preferiblemente 4,0 - 6,6% en peso.
11. Acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según la reivindicación 1, caracterizado por que la ventana de composición química, que se encuentra dentro del marco del área a', b', c', d', e' y f' en la Fig. 1, se define con las siguientes posiciones etiquetadas de la coordinación en % en peso

	Si+Cr %	Cu+Mo+0,5W %	C+N %	Mn+Ni %
a'	19,80	4,11	0,14	2,30
b'	19,80	4,29	0,14	2,30
c'	17,27	6,90	0,14	2,30
d'	14,20	7,86	0,27	7,00
e'	14,20	6,66	0,27	7,00
f'	15,32	5,50	0,27	7,00

12. Acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según la reivindicación 1, caracterizado por que la ventana de composición química, que se encuentra dentro del marco del área p', q', r', y s' en la Fig. 3, se define con las siguientes posiciones etiquetadas de la coordinación en % en peso

	Si+Cr %	Cu+Mo+0,5W %	C+N %	Mn+Ni %
p'	18,00	5,00	0,27	7,00
q'	16,00	5,30	0,14	7,00
r'	14,20	7,00	0,14	2,30
s'	17,30	6,80	0,27	2,30

- 5 13. El uso de acero inoxidable austeno-ferrítico dúplex según la reivindicación 1, caracterizado por que el acero se produce como lingotes, planchas, desbastes, palanquillas, placas, láminas, tiras, bobinas, barras, varillas, alambres, perfiles y formas, tubos y/o tuberías soldadas y sin costura, polvo metálico, perfiles y formas conformadas.

10

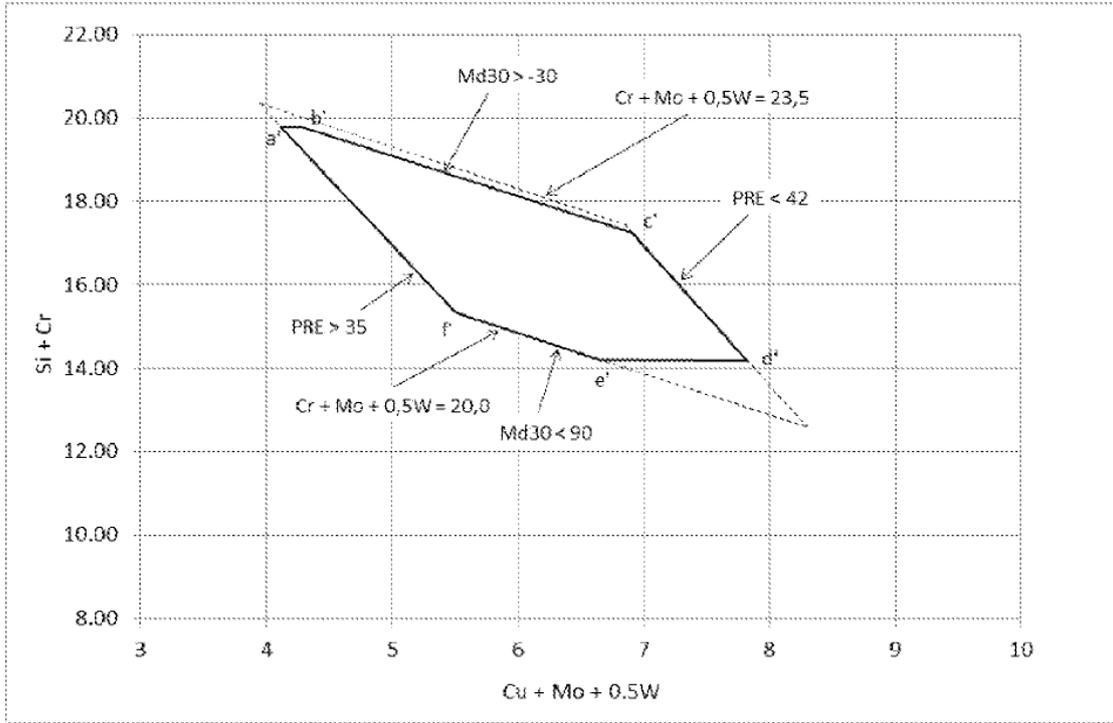


Fig. 1

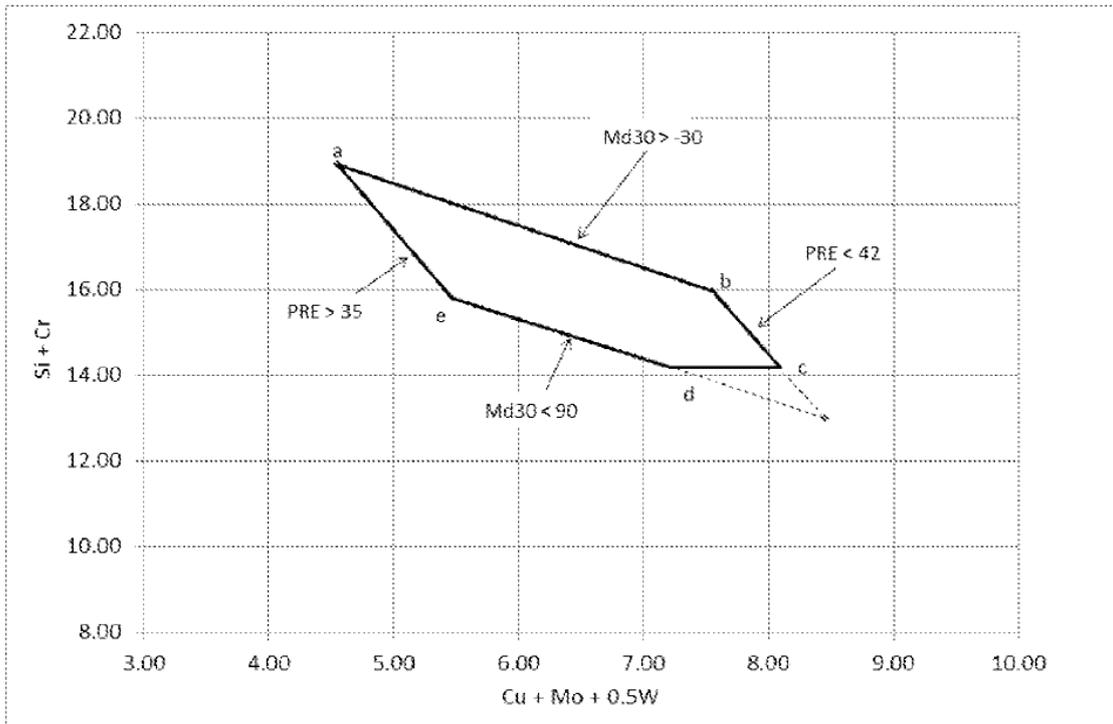


Fig. 2

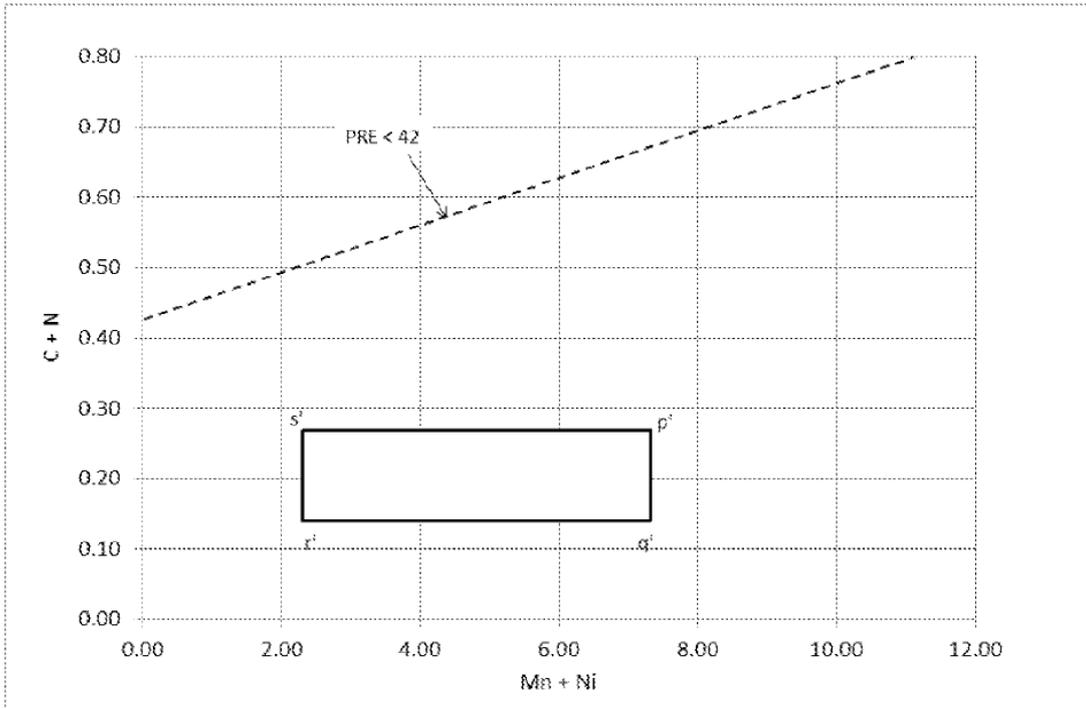


Fig. 3

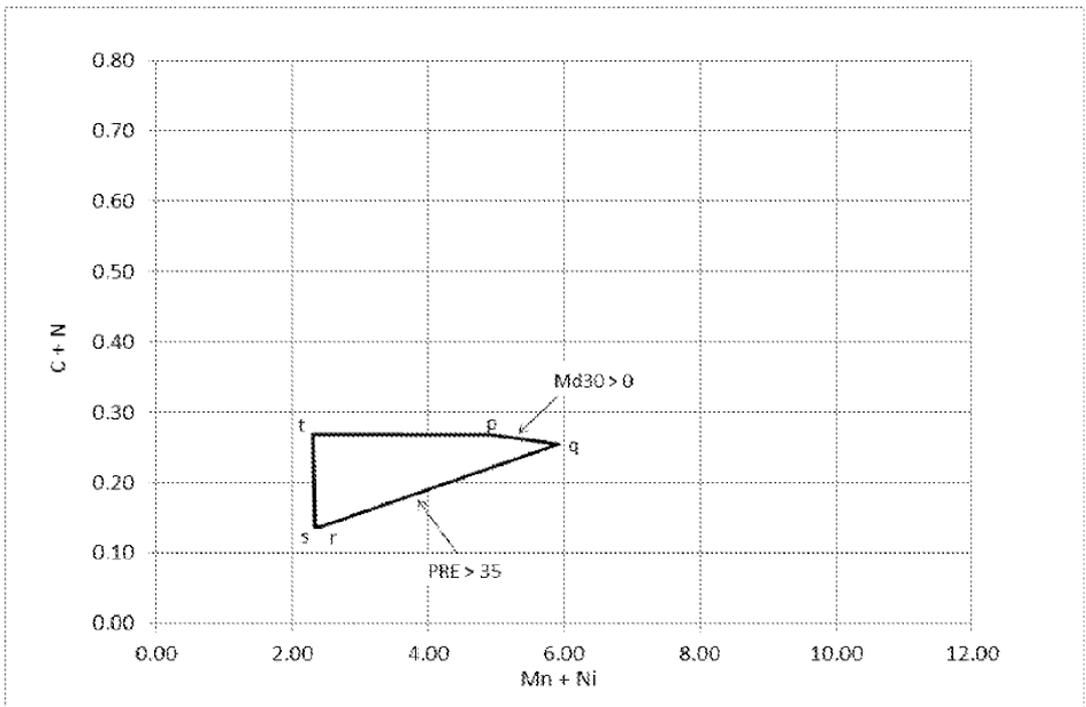


Fig. 4