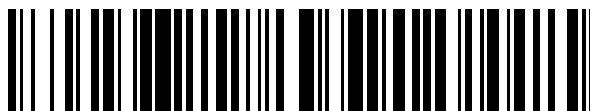


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 971**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01)	C21D 8/02	(2006.01)
C22C 38/06	(2006.01)	C21D 1/18	(2006.01)
C22C 38/18	(2006.01)	C22C 38/52	(2006.01)
C22C 38/44	(2006.01)	C22C 38/04	(2006.01)
C22C 38/50	(2006.01)	C22C 38/02	(2006.01)
C21D 6/00	(2006.01)	C21D 9/00	(2006.01)
C21D 6/02	(2006.01)	C21D 8/00	(2006.01)
C21D 6/04	(2006.01)	B22D 7/00	(2006.01)
C21D 9/32	(2006.01)		
C21D 1/25	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2014 PCT/EP2014/075534**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15075262**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2014 E 14802886 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3074544**

54 Título: **Acero inoxidable martensítico, pieza realizada en este acero y su procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

25.11.2013 FR 1361598

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

01.06.2020

73 Titular/es:

**AUBERT & DUVAL (100.0%)
Tour Maine Montparnasse, 33 avenue du Maine
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

PUECH, SYLVAIN, PIERRE

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 763 971 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 martensítico, pieza realizada en este acero y su procedimiento de fabricación

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a aceros inoxidables con alta resistencia a la tracción y tenacidad, destinados en particular a la fabricación de piezas de estructura aeronáutica, en particular para trenes de aterrizaje.
- [0002]** Se han desarrollado aceros inoxidables martensíticos con endurecimiento estructural para satisfacer las necesidades relacionadas, en particular, con esta aplicación. Tradicionalmente, se usan aceros no inoxidables del tipo
10 40NiSiCrMo7, más comúnmente conocido como 300M, que contienen, en particular, 0,40 % de C, 1,80 % de Ni, 0,85 % de Cr y 0,40 % de Mo. Se trata de porcentajes ponderales, al igual que todos los contenidos mencionados en el texto. Después de tratamientos térmicos adecuados, este acero puede presentar una resistencia a la tracción R_m de más de 1930 MPa y una tenacidad K_{Ic} de más de 55 MPa.m^{1/2}. Sería ventajoso tener aceros que presenten, además de estas propiedades mecánicas, altas propiedades de resistencia a la corrosión. Con este fin, se han
15 desarrollado diferentes grados, pero ninguno de ellos es completamente satisfactorio.
- [0003]** El grado descrito en el documento US-A-3556776 y para el cual típicamente, C ≤ 0,050 %, Si ≤ 0,6 %, Mn ≤ 0,5 %, S ≤ 0,015 %, Cr = 11,5-13,5 %, Ni = 7-10 %, Mo = 1,75-2,5 %, Al = 0,5-1,5 %, Ti ≤ 0,5 %, Nb ≤ 0,75 %, N ≤ 0,050 %, presenta un nivel de resistencia mecánica demasiado bajo, inferior a 1800 MPa.
20
- [0004]** El grado descrito en el documento US-B-7901519, para el cual, típicamente, C ≤ 0,020 %, Cr = 11-12,5 %, Ni = 9-11 %, Mo = 1-2,5 %, Al = 0,7-1,5 %, Ti = 0,15-0,5 %, Cu = 0,5-2,5 %, W = 0,5-1,5 %, B ≤ 0,0010 %, también tiene una R_m insuficiente.
- 25 **[0005]** El grado descrito en el documento US-A-5855844, para el cual, típicamente, C ≤ 0,030 %, Si ≤ 0,75 %, Mn ≤ 1 %, S ≤ 0,020 %, P ≤ 0,040 %, Cr = 10-13 %, Ni = 10,5-11,6 %, Mo = 0,25-1,5 %, Al ≤ 0,25 %, Ti = 1,5-1,8 %, Cu ≤ 0,95 %, Nb ≤ 0,3 %, N ≤ 0,030 %, B ≤ 0,010 % también tiene una R_m insuficiente.
- [0006]** El grado descrito en el documento US-A-2003/0049153, para el cual, típicamente, C ≤ 0,030 %, Si ≤
30 0,5 %, Mn ≤ 0,5 %, S ≤ 0,0025 %, P ≤ 0,0040 %, Cr = 9-13 %, Ni = 7-9 %, Mo = 3-6 %, Al = 1-1,5 %, Ti ≤ 1 %, Co = 5-11 %, Cu ≤ 0,75 %, Nb ≤ 1 %, N ≤ 0,030 %, O ≤ 0,020 %, B ≤ 0,0100 %, podrían tener los niveles deseados de propiedades mecánicas, pero tendrían una resistencia a la corrosión insuficiente. Tampoco podría ser lo suficientemente adecuado como para formar piezas sólidas, ya que fue desarrollado para la fabricación de productos delgados. Durante los tratamientos térmicos, debe someterse a un tratamiento en disolución a una temperatura
35 generalmente alta, de 930 a 980 °C.
- [0007]** El documento WO-A-2012/002208 describe que un acero de composición típica C ≤ 0,200 %, Si ≤ 0,1 %, Mn ≤ 0,1 %, S ≤ 0,008 %, P ≤ 0,030 %, Cr = 9,5-14 %, Ni = 7-14 %, Mo = 0,5-3 %, Al = 0,25-1 %, Ti = 0,75-2,5 %, Co ≤ 3,5 %, Cu ≤ 0,1 %, N ≤ 0,010 %, O ≤ 0,005 %, presentaría buenas propiedades mecánicas respecto a las principales
40 citadas. Pero su ductilidad sería insuficiente si se añadiera más del 1 % de Al. La disolución se hace siempre a una temperatura muy alta, de 940 a 1050 °C, durante 1/2 a 3 horas, para que sea lo suficientemente completa sin provocar un crecimiento excesivo del grano.
- [0008]** El documento EP-A-1896624 describe un acero de composición tipo C ≤ 0,025 %, Si ≤ 0,25 %, Mn ≤
45 3 %, S ≤ 0,005 %, P ≤ 0,020 %, Cr = 9-13 %, Ni = 8-14 %, Mo = 1,5-3 %, Al = 1-2 %, Ti = 0,5-1,5 %, Co ≤ 2 %, Cu ≤ 0,5 %, W ≤ 1 %, N ≤ 0,006 %, O ≤ 0,005 %. Tiene la ventaja de contener poco o nada de Co, que es un elemento caro, y de tolerar aplicaciones de soluciones a temperaturas no muy altas (850-950 °C), por lo tanto, con menos gasto de energía y menos riesgo de crecimiento excesivo del grano. Sin embargo, su compromiso de resistencia a la tracción y a la tenacidad no es tan favorable como sería deseable.
50
- [0009]** El propósito de la invención es proporcionar un acero inoxidable martensítico estructuralmente endurecido con una alta resistencia a la tracción R_m y una tenacidad K_{Ic} simultáneamente, una alta resistencia a la corrosión y una excelente formabilidad para piezas sólidas.
- 55 **[0010]** Para este fin, la invención tiene por objetivo un acero martensítico caracterizado porque su composición es, en porcentajes ponderales:
- trazas ≤ C ≤ 0,030 %, preferentemente ≤ 0,010 %;
 - trazas ≤ Si ≤ 0,25 %, preferentemente ≤ 0,10 %;
 - 60 - trazas ≤ Mn ≤ 0,25 %, preferentemente ≤ 0,10 %;
 - trazas ≤ S ≤ 0,020 %, preferentemente ≤ 0,005 %;
 - trazas ≤ P ≤ 0,040 %, preferentemente ≤ 0,020 %;
 - 8 % ≤ Ni ≤ 14 %, preferentemente 11,3 % ≤ Ni ≤ 12,5 %;
 - 8 % ≤ Cr ≤ 14 %, preferentemente 8,5 % ≤ Cr ≤ 10 %;
 - 65 - 1,5 % ≤ Mo + W/2 ≤ 3,0 %, preferentemente 1,5 ≤ Mo + W/2 ≤ 2,5 %;

- 1,05 % ≤ Al ≤ 2,0 %;
- 0,5 % ≤ Ti ≤ 2,0 %, preferentemente 1,10 % ≤ Ti ≤ 1,55 %;
- 2 % ≤ Co ≤ 9 %, preferentemente 2,5 % ≤ Co ≤ 6,5 %; mejor entre 2,50 y 3,50 %;
- trazas ≤ N ≤ 0,030 %, preferentemente ≤ 0,0060 %;

5 - trazas ≤ O ≤ 0,020 %, preferentemente ≤ 0,0050 %; siendo el resto hierro e impurezas resultantes de la elaboración; su temperatura de inicio de transformación martensítica Ms calculada por la fórmula

$$(1) Ms (°C) = 1302 - 28Si - 50Mn - 63Ni - 42Cr - 30Mo + 20Al - 12Co - 25Cu + 10[Ti - 4(C+N)]$$

10 en la que el contenido de los distintos elementos se expresa en porcentajes ponderales, es mayor o igual a 50 °C, preferentemente mayor o igual a 75 °C; y $C_{req}/N_{ieq} \leq 1,05$, con

$$Cr_{eq} = Cr + 2 Si + Mo + 1,5 Ti + 5,5 Al + 0,6 W$$

15

$$Ni_{eq} = 2 Ni + 0,5 Mn + 30 C + 25 N + Co + 0,3 Cu ;$$

y la proporción de ferrita de delta en su microestructura es preferentemente menor o igual al 1 %.

20 **[0011]** Preferentemente, 1,05 % ≤ Al ≤ 1,5 %

[0012] La invención también tiene por objetivo un procedimiento de fabricación de una pieza de acero inoxidable martensítico, caracterizado porque:

25 - se prepara un producto de acero semiacabado que tenga la composición anterior mediante uno de los procedimientos siguientes:

* se prepara un acero líquido con la composición anterior, y a partir de este acero líquido, se funde y se solidifica un lingote y se convierte en un producto semiacabado por al menos una transformación en caliente;

30 * un producto semiacabado de acero sinterizado en polvo que tiene la composición anterior se prepara mediante pulvimetalurgia;

- el producto semiacabado se disuelve completamente en el dominio austenítico, a una temperatura entre 800 y 940 °C;

35 - el producto semiacabado se enfría rápidamente a una temperatura de enfriamiento final inferior o igual a -60 °C, preferentemente inferior o igual a -75 °C;

- el envejecimiento tiene lugar entre 450 y 600 °C durante 4 a 32 h.

40 **[0013]** Entre la solidificación del lingote colado y solidificado y la disolución del producto semiacabado, es posible homogeneizar el lingote o el producto semiacabado a 1200-1300 °C durante al menos 24 horas.

[0014] Entre el enfriamiento rápido y el envejecimiento, es posible llevar a cabo una transformación en frío del producto semiacabado.

45 **[0015]** El enfriamiento se puede llevar a cabo en dos etapas, en dos medios de enfriamiento diferentes.

[0016] La primera etapa de enfriamiento se lleva a cabo en agua.

50 **[0017]** El acero líquido puede prepararse mediante un tratamiento de fusión de doble vacío, el segundo tratamiento de vacío es un tratamiento de reflujo ESR o VAR.

[0018] La invención también tiene por objeto una pieza de acero inoxidable martensítico, caracterizada porque ha sido tratada por el procedimiento anterior.

55 **[0019]** Puede ser una pieza de estructura aeronáutica.

[0020] Como se entenderá, la invención consiste en proponer un grado de acero inoxidable martensítico que, después de haber recibido tratamientos termomecánicos adecuados que, combinados con dicho grado, también son un elemento de la invención, presenta a la vez propiedades de resistencia a la tracción, tenacidad y de ductilidad que lo hacen adecuado para su uso en la fabricación de piezas sólidas como trenes de aterrizaje, así como una excelente resistencia a la corrosión en comparación con los grados ya utilizados para este efecto.

[0021] Los aceros de la invención tienen una estructura martensítica que se obtiene:

- por disolución completa en el dominio austenítico, por lo tanto, llevado a cabo por encima de la temperatura Ac3 del acero en cuestión; para el grado considerado, la temperatura de esta disolución es de 800 a 940 °C; la disolución se lleva a cabo durante un período de 30 minutos a 3 horas; una temperatura del orden de 850 °C combinada con una duración del orden de 1 hora y 30 minutos son generalmente adecuadas para, al mismo tiempo, obtener la disolución completa y un agrandamiento moderado del grano; un grano demasiado grueso sería perjudicial para las propiedades de resistencia, corrosión bajo tensión y ductilidad;

- a continuación, un enfriamiento rápido, preferentemente llevado a cabo desde una temperatura cercana a la temperatura de la disolución, extendiéndose dicho enfriamiento rápido a una temperatura criogénica, es decir, -60 °C o inferior, preferentemente hasta -75 °C o menos, típicamente hasta -80 °C.

[0022] El tiempo de permanencia en el medio criogénico debe ser suficiente para que el enfriamiento a la temperatura seleccionada y las transformaciones deseadas afecten a todo el volumen de la pieza de acero. Por lo tanto, este tiempo depende en gran medida de la masa y las dimensiones de la pieza a tratar y, por supuesto, es mayor cuanto más gruesa sea la pieza, por ejemplo. Se pueden utilizar diferentes medios de enfriamiento: aire, agua, aceite, gas, polímero, nitrógeno líquido, hielo seco (lista no limitativa), y el enfriamiento no se realiza necesariamente con una tasa de enfriamiento muy alta.

[0023] Se pueden utilizar sucesivamente dos medios de enfriamiento diferentes, el primer medio que lleva el acero a una temperatura intermedia, por ejemplo, y el segundo medio que lleva el acero a -60 °C o menos. Para las piezas de trabajo más sólidas, el agua es el primer medio de enfriamiento preferido, ya que garantiza que el núcleo de la pieza de trabajo se enfríe con suficiente rapidez. La temperatura al comienzo del enfriamiento es preferentemente la temperatura a la que tuvo lugar la disolución, para garantizar que entre la disolución y el enfriamiento no haya cambios metalúrgicos que sean difíciles de controlar y que puedan afectar negativamente a las propiedades mecánicas finales del producto.

[0024] Si el enfriamiento se interrumpe durante cierto tiempo por debajo de Ms y por encima de la temperatura Mf al final de la transformación martensítica, la interrupción debe ser breve para evitar el riesgo de bloquear la transformación cuando se reanuda el enfriamiento.

[0025] Otra posibilidad sería detener el enfriamiento por encima de Ms y a continuación reanudarlo hasta la temperatura criogénica.

[0026] Una posible ventaja de tales interrupciones es que permiten evitar tener que usar inmediatamente un medio de enfriamiento criogénico, por lo tanto, evitan tener una velocidad de enfriamiento muy alta desde el principio, lo que podría provocar la aparición de rizos (grietas superficiales), o grietas dentro del producto semiacabado que podrían deberse a fenómenos de transformación martensítica diferencial entre la superficie y el núcleo aún caliente del producto semiacabado si es relativamente grueso. Pero en la práctica es preferible llevar a cabo el enfriamiento en una sola etapa, para mayor comodidad y no arriesgarse a sufrir efectos metalúrgicos no deseados en la microestructura del acero, ya que el enfriamiento en dos etapas a menudo es difícil de controlar en cuanto a la temperatura final de la primera etapa y la homogeneidad de sus efectos en la pieza tratada.

[0027] La transición a la temperatura criogénica puede tener lugar en un medio sólido, gaseoso o líquido, dependiendo de la tecnología de tratamiento disponible. A fin de obtener una estructura completamente martensítica, se debe dominar el inicio de la transformación martensítica al enfriar, Ms. Este punto Ms depende de la composición de la aleación y se calcula según la ecuación (1):

$$(1) Ms (°C) = 1302 - 28Si - 50Mn - 63Ni - 42Cr - 30Mo + 20Al - 12Co - 25Cu + 10[Ti - 4(C+N)]$$

en la que los contenidos de los diversos elementos se expresan en porcentajes ponderales.

[0028] En el contexto de la invención, Ms es necesariamente mayor o igual que 50 °C y preferentemente mayor o igual que 75 °C. Si no se cumple esta condición, el acero presenta austenita de enfriamiento residual que es perjudicial para las propiedades mecánicas, en particular para la resistencia a la rotura.

[0029] Después de la disolución y el enfriamiento prolongado a la temperatura criogénica objetivo, las propiedades mecánicas finales se obtienen después de envejecer entre 450 y 600 °C durante un período de 4 a 32 horas. El endurecimiento obtenido se garantiza mediante la formación de precipitados intermetálicos del tipo NiAl y Ni3Ti de tamaño nanométrico. Durante el envejecimiento, la austenita de reversión puede formarse y contribuir a la tenacidad del acero. Este envejecimiento posiblemente se puede interrumpir mediante el enfriamiento con agua para mejorar la tenacidad.

[0030] La estructura final, para las aplicaciones previstas de manera privilegiada, en particular en aeronáutica, debe estar exenta de delta de ferrita, lo que degrada las propiedades mecánicas. Un máximo del 1 % de ferrita delta

es tolerable. La composición del acero según la invención se elige, precisamente, para evitar tanto como sea posible que subsista la ferrita delta al final de los tratamientos ejecutados durante la ejecución del procedimiento según la invención. Desde este punto de vista, es muy preferible, para garantizar esta ausencia de subsistencia de ferrita delta, que la relación Cr eq / Ni eq del acero, es decir, la relación entre la suma ponderada de los contenidos de elementos alfa 5 principales como Cr (cromo equivalente) y la suma ponderada de los contenidos de los elementos gamma principales como Ni (níquel equivalente), sea inferior o igual a 1,05, con:

$$\text{Cr eq} = \text{Cr} + 2 \text{Si} + \text{Mo} + 1,5 \text{Ti} + 5,5 \text{Al} + 0,6 \text{W}$$

$$\text{Ni eq} = 2 \text{Ni} + 0,5 \text{Mn} + 30 \text{C} + 25 \text{N} + \text{Co} + 0,3 \text{Cu}$$

[0031] La solidificación de los grados de la invención debe controlarse para limitar la segregación de los lingotes que puede ser perjudicial para las propiedades mecánicas, en particular cuando el esfuerzo mecánico se aplica en la dirección transversal, y los contenidos de las inclusiones de óxido y nitruro deben minimizarse. todo lo posible. Para este fin, un procedimiento preferido de preparación de los aceros según la invención es una doble producción por fusión al vacío con fusión por inducción (*Vacuum Induction Melting*, VIM) y a continuación fundir el acero en lingotes para obtener un electrodo, que a continuación se trata mediante fundición por arco al vacío (*Vacuum Arc Remelting*, VAR) o mediante fundición por electroslag (*Electroslag Remelting*, ESR). Las producciones al vacío permiten evitar la oxidación de Al y Ti por el aire, y por lo tanto, la formación excesiva de inclusiones oxidadas, y también permite eliminar parte del nitrógeno y el oxígeno disuelto. De este modo, se pueden conseguir altas vidas de fatiga.

[0032] Después de obtener el lingote solidificado, se realizan transformaciones en caliente (laminado, forjado, estampado...) que lo conforman como producto semiacabado (barra, placa, bloque, pieza forjada o estampada...) para darle dimensiones al menos cercanas a sus dimensiones finales. Estas transformaciones en caliente son simplemente las que son habituales para los productos semiacabados específicos de composiciones generales comparables a las de la invención, tanto en términos de deformaciones como de temperaturas de tratamiento.

[0033] Preferentemente, un tratamiento de homogeneización del lingote o del producto semiacabado también se lleva a cabo a una temperatura de 1200 a 1300 °C durante al menos 24 horas para limitar la segregación de los diferentes elementos presentes y así asegurar más fácilmente la obtención de las propiedades mecánicas objetivo. Sin embargo, la homogeneización generalmente no tiene lugar durante o después de las últimas operaciones de conformado en caliente, a fin de mantener con mayor seguridad un tamaño de grano aceptable en los productos, dependiendo de su uso futuro.

[0034] El producto semiacabado se somete a continuación, según la invención, a un tratamiento térmico que consiste en:

- se practica la disolución entre 800 y 940 °C, como es convencional, durante un tiempo suficiente para disolver los precipitados presentes en todo el producto semiacabado y que, por lo tanto, depende estrechamente de las dimensiones de dicho producto semiacabado, seguido de enfriamiento rápido a una temperatura de -60 °C o inferior, preferentemente -75 °C o inferior, dicho enfriamiento rápido comienza preferentemente a una temperatura cercana a la temperatura de la disolución y puede realizarse en dos etapas separadas por una estancia a una temperatura intermedia (por ejemplo, ambiente, o una temperatura entre el comienzo y el final de la transformación martensítica, o una temperatura más alta que la temperatura del comienzo de la transformación martensítica);
- A continuación, posiblemente, conformación en frío del producto semiacabado;
- A continuación un envejecimiento entre 450 y 600 °C durante 4 a 32 horas permitiendo equilibrar las propiedades de resistencia, tenacidad y ductilidad según los siguientes criterios:

- La resistencia máxima alcanzada disminuye cuando aumenta la temperatura de envejecimiento, pero a la inversa aumentan la ductilidad y la tenacidad;
- La duración del envejecimiento necesaria para causar un endurecimiento dado aumenta cuando la temperatura del envejecimiento disminuye;
- En cada nivel de temperatura, la resistencia atraviesa un máximo durante una duración determinada, que se denomina «pico de endurecimiento»;
- Para cada nivel de resistencia objetivo, que puede ser alcanzado por varios pares de variables de envejecimiento de tiempo-temperatura, solo hay uno de esos pares que ofrece el mejor compromiso entre resistencia y ductilidad en el acero; estas condiciones óptimas corresponden a un inicio de envejecimiento de la estructura, y se obtienen cuando se va más allá del pico de endurecimiento; una persona experta en la técnica puede determinar experimentalmente el par óptimo utilizando reflexiones y pruebas de rutina.

[0035] Los elementos de aleación del acero según la invención están presentes en las cantidades indicadas por las razones que se explicarán. Como se mencionó, los porcentajes son porcentajes ponderales.

[0036] El contenido de C es como máximo 0,030 % (300 ppm), preferentemente como máximo 0,010 %

(100 ppm). En la práctica, generalmente solo está presente como un elemento residual resultante de la fusión de las materias primas y el procesamiento, sin que se realice ninguna adición voluntaria. Podría formar carburos Cr de tipo $M_{23}C_6$ y, por lo tanto, penalizar la resistencia a la corrosión al capturar Cr, que ya no está disponible para garantizar el carácter inoxidable del acero de manera satisfactoria. También podría combinarse con Ti para formar carburos y carbonitruros perjudiciales para la resistencia a la fatiga, y el consumo de Ti en estas formas reduciría la cantidad de endurecimiento intermetálico formado.

[0037] El contenido de Si es como máximo 0,25 %, preferentemente como máximo 0,10 % para garantizar mejor el buen compromiso entre Rm y K1C buscado. Típicamente es solo un elemento residual que no se agrega voluntariamente. Tiende a disminuir Ms (ver ecuación (1)) y a debilitar el acero, de ahí su naturaleza indeseable en cantidades mayores de lo que se ha dicho.

[0038] El contenido de Mn es como máximo 0,25 %, preferentemente como máximo 0,10 %. Típicamente es solo un elemento residual que no se agrega voluntariamente. Tiende a disminuir Ms (ver ecuación (1)). Posiblemente podría usarse como una sustitución parcial de Ni para evitar la presencia de ferrita delta y contribuir a la presencia de austenita de reversión durante el envejecimiento por endurecimiento. Sin embargo, la facilidad con la que se evapora durante los tratamientos de vacío hace que sea difícil de controlar y conduce a la contaminación de los dispositivos para eliminar el humo de los hornos. Por lo tanto, no se recomienda una presencia significativa de Mn en los aceros de la invención.

[0039] El contenido de S es como máximo 0,020 % (200 ppm), preferentemente como máximo 0,005 % (50 ppm) para garantizar mejor el buen compromiso entre Rm y K1C buscado. De nuevo, está presente en el estado residual y, si es necesario, su contenido debe controlarse mediante una elección cuidadosa de las materias primas y/o un tratamiento de desulfuración metalúrgica durante la etapa de fusión y ajustando la composición del acero. Reduce la tenacidad mediante la segregación en los límites del grano y forma sulfuros que dañan las propiedades mecánicas.

[0040] El contenido de P es como máximo 0,040 % (400 ppm), preferentemente como máximo 0,020 % (200 ppm) para garantizar mejor el buen compromiso entre Rm y K1C buscado. Este es nuevamente un elemento residual que tiende a segregarse en los límites del grano y, por lo tanto, reduce la tenacidad.

[0041] El contenido de Ni debe estar comprendido entre el 8 % y el 14 %, preferentemente entre el 11,3 % y el 12,5 %. Es un elemento gammagénico, y debe estar a un nivel suficientemente alto para evitar la estabilización de la ferrita delta durante las operaciones de disolución y homogeneización. Pero también debe mantenerse a un nivel suficientemente bajo para garantizar una transformación martensítica completa durante el enfriamiento, ya que tiene una fuerte tendencia a reducir Ms según la ecuación (1). Por otro lado, participa en el endurecimiento del acero durante el envejecimiento por precipitación de las fases de endurecimiento NiAl y Ni₃Ti que le dan a los aceros de la invención su nivel de resistencia mecánica. También tiene la función de formar austenita de reversión durante el envejecimiento, que precipita finamente entre los listones de martensita y proporciona su ductilidad y su tenacidad a los aceros de la invención.

[0042] El contenido de Cr está comprendido entre el 8 % y el 14 %, preferentemente entre el 8,5 % y el 10 %. Es el elemento principal que proporciona resistencia a la corrosión, lo que justifica el límite inferior del 8 %. Pero su contenido debe limitarse al 14 % para que no contribuya a la estabilización de la ferrita delta y no provoque que Ms, calculado según la ecuación (1), pase por debajo de 50 °C.

[0043] El contenido de Mo + W/2 está entre el 1,5 y el 3,0 %, preferentemente entre el 1,5 y el 2,5 %. Mo participa en la resistencia a la corrosión y es probable que forme una fase de endurecimiento Fe₇Mo₆. Sin embargo, la adición de una cantidad excesiva de Mo puede conducir a la formación de una fase de Fe₆Mo₇ y disminuir así la cantidad de Mo disponible para limitar la corrosión. Opcionalmente, al menos parte del Mo puede ser reemplazado por W. Es bien sabido que en los aceros, estos dos elementos son a menudo funcionalmente comparables, y que, en igual porcentaje de masa, W es dos veces más eficiente que Mo.

[0044] El contenido de Al está comprendido entre el 1,05 % y el 2,0 %, preferentemente entre el 1,05 % y el 1,5 %. Durante el envejecimiento, forma la fase de endurecimiento de NiAl. El Al generalmente tiene la reputación de degradar la ductilidad, pero este inconveniente se supera con la posibilidad que ofrece la invención de llevar a cabo la disolución a temperaturas relativamente bajas.

[0045] El contenido de Ti está comprendido entre el 0,5 % y el 2,0 %, preferentemente entre el 1,10 y el 1,55 %. También participa en el endurecimiento durante el envejecimiento al formar la fase Ni₃Ti. También permite fijar C y N en forma de carburos y carbonitruros de Ti y así evitar los efectos nocivos de C. Sin embargo, como hemos dicho, estos carburos y carbonitruros son perjudiciales para la resistencia a la fatiga, y no podemos permitirnos formar demasiados. Por lo tanto, el contenido de C, N y Ti debe mantenerse dentro de los límites prescritos.

[0046] El contenido de Co está comprendido entre 2 y 9 %, preferentemente entre 2,50 % y 6,5 %, mejor entre 2,50 % y 3,50 %. Permite estabilizar la austenita a temperaturas de homogeneización y disolución, y por lo tanto evita

la formación de delta ferrita. Participa en el endurecimiento por su presencia en solución sólida y también porque promueve la precipitación de las fases NiAl y Ni₃Ti. Se puede agregar como sustitución del Ni para elevar la temperatura Ms y garantizar que sea superior a 50 °C. En comparación con el acero descrito en EP-A-1896624 donde Co debe ser como máximo del 2 %, el objetivo aquí es usar Co para contribuir significativamente al endurecimiento, esto en combinación con los otros elementos presentes y los tratamientos térmicos requeridos. El contenido objetivo preferido de 2,50-3,50 % representa el mejor compromiso entre el coste del acero y su rendimiento.

[0047] El N debe ser como máximo de 0,030 % (300 ppm), preferentemente como máximo de 0,0060 % (60 ppm) para asegurar mejor el compromiso correcto entre Rm y K1C buscado. El nitrógeno no se agrega voluntariamente al metal líquido, y los tratamientos de vacío que generalmente se practican durante la producción hacen posible proteger el acero líquido contra la recuperación de nitrógeno atmosférico, o incluso eliminar parte del nitrógeno disuelto. El N es desfavorable para la ductilidad del acero y forma nitruros de Ti angulares que probablemente sean sitios de inicio de grietas durante los esfuerzos de fatiga.

[0048] O debe ser como máximo de 0,020 % (200 ppm), preferentemente 0,0050 % (50 ppm) para asegurar mejor el compromiso entre Rm y K1C buscado. También es desfavorable para la ductilidad, y las inclusiones oxidadas que forma también son potencialmente sitios de iniciación de grietas en la fatiga. El contenido de O debe elegirse según los criterios habituales para los expertos en la materia, dependiendo de las características mecánicas precisas requeridas para el producto final.

[0049] En general, las propiedades mecánicas del acero de la invención se ven afectadas negativamente por las inclusiones de óxidos y nitruros. El uso de procedimientos de producción destinados a minimizar su presencia en el acero final (VIM, ESR, VAR) se prefiere en particular por esta razón.

[0050] Los otros elementos presentes en el acero de la invención son el hierro y las impurezas resultantes de la producción.

[0051] Debe entenderse que las gammas dadas como preferidas para cada elemento son independientes entre sí, es decir, la composición del acero solo puede caer dentro de estas gamas preferidas para ciertos elementos.

[0052] Se han llevado a cabo ensayos en muestras de lingotes de fundición con las composiciones expuestas en la tabla 1. Las composiciones de las muestras A E corresponden a aceros de referencia: A, D y E son conformes a lo establecido en el documento EP-A-1896624. B y C son dos ejemplos de referencia que permiten resaltar la ventaja de imponer Ms según la invención. Las composiciones de las muestras 1 a 16 corresponden a aceros según la invención: Las muestras A, B, C y 1 a 5 son de lingotes de 6 kg, y las otras muestras son de lingotes de 150 kg. Los lingotes de 6 kg se desarrollaron por primera vez para una primera validación del concepto de la invención, y sus propiedades alentadoras llevaron a continuar los experimentos con lingotes de 150 kg para confirmar y refinar la definición de la invención. Los lingotes de 6 kg también permitieron realizar pruebas de tracción directamente, mientras que fue necesario formar los lingotes de 150 kg para a continuación extraer las muestras en las que se realizaron las mediciones de los parámetros que rigen la tenacidad.

	C %	Si %	Mn %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %	Al %
A	0,0031	0,031	<0,010	0,0005	<0,0050	12,41	9,80	2,03	1,38
B	<0,0020	0,024	<0,010	0,0004	<0,0050	12,38	9,75	2,04	1,38
C	<0,0020	0,028	<0,010	0,0005	<0,0050	12,41	9,68	2,03	1,36
D	0,0020	0,057	<0,010	0,0012	<0,0050	12,24	10,03	2,01	1,47
E	0,0042	0,087	<0,010	0,0001	<0,0050	12,48	9,97	2,05	1,42
F	0,0130	0,064	<0,010	0,0011	<0,0050	8,21	10,63	4,99	1,19
1	<0,0020	0,030	<0,010	0,0004	<0,0050	12,41	9,70	2,03	1,38
2	0,0039	0,022	<0,010	0,0006	<0,0050	12,01	9,66	2,02	1,40
3	0,0022	0,035	<0,010	0,0004	<0,0050	11,47	9,74	2,03	1,33
4	<0,0020	0,026	<0,010	0,0004	<0,0050	10,52	9,71	2,05	1,39
5	0,0026	0,035	<0,010	0,0005	<0,0050	9,52	9,80	2,06	1,37
6	0,0059	0,046	<0,010	0,0013	<0,0050	11,86	10,04	2,01	1,25
7	0,0049	0,046	<0,010	0,0015	<0,0050	11,33	10,18	2,00	1,23

(continuación)

	C %	Si %	Mn %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %	Al %
8	0,0018	0,023	<0,010	0,0016	<0,0050	10,32	10,15	2,01	1,33
9	0,0130	0,029	<0,010	0,0014	<0,0050	11,47	10,14	1,99	1,32
10	0,0018	0,041	<0,010	0,0013	<0,0050	12,21	9,12	2,05	1,31
11	0,0020	0,036	<0,010	0,0016	<0,0050	11,26	9,16	2,00	1,35
12	0,0030	0,063	<0,010	0,0001	<0,0050	12,43	8,98	2,08	1,38
13	0,0023	0,061	<0,010	0,0001	<0,0050	11,75	9,40	2,06	1,39
14	0,0048	0,022	<0,010	0,0003	<0,0050	11,82	9,60	2,03	1,09
15	0,0052	0,024	<0,010	0,0004	<0,0050	11,77	9,39	2,01	1,72
16	0,0049	0,024	<0,010	0,0004	<0,0050	11,15	9,55	2,00	1,05

Tabla 1: Composiciones de muestras de prueba, con sus Ms calculadas según la ecuación (1)

	Ti %	Co %	N %	O %	Fe	Ms (°C) según la ecuación (1)
A	1,18	<0,010	0,0029	0,0008	resto	85
B	1,17	6,11	0,0021	0,0009	resto	16
C	1,16	9,11	0,0006	0,0009	resto	-19
D	1,15	<0,010	0,0024	0,0010	resto	88
E	1,17	<0,010	0,0022	0,0013	resto	72
F	0,051	8,22	0,0018	0,0008	resto	210
1	1,18	3,06	0,0015	0,0015	resto	53
2	1,18	3,07	0,0017	0,0019	resto	81
3	1,17	6,13	0,0014	0,0012	resto	73
4	1,18	6,11	0,0015	0,0010	resto	135
5	1,18	6,14	0,0004	0,0013	resto	193
6	1,20	3,19	0,0009	0,0010	resto	69
7	1,23	6,02	0,0008	0,0006	resto	63
8	1,17	6,22	0,0021	0,0026	resto	128
9	1,16	5,00	0,0009	0,0007	resto	70
10	1,22	3,09	0,0016	0,0006	resto	88
11	1,17	6,20	0,0019	0,0008	resto	111
12	1,23	3,12	0,0039	0,0009	resto	79
13	1,21	3,09	0,0029	0,0005	resto	106
14	1,45	3,06	0,0044	0,0003	resto	91
15	0,94	3,03	0,0036	0,0013	resto	112
16	1,45	4,08	0,0016	0,0010	resto	124

5 **[0053]** Los lingotes de 6 kg (A, B, C 1 a 5) se produjeron por tratamiento al vacío del metal líquido antes de su fundición. Se homogeneizaron a 1250 °C durante 48 horas. A continuación se hicieron girar después de calentar a 940 °C para formar barras con un diámetro de 22 mm. La Tabla 2 indica a qué tratamientos se sometieron estas barras y cuáles fueron sus principales propiedades mecánicas finales medidas a lo largo: resistencia a la tracción Rm, límite

elástico convencional a 0,2 % R_{p0,2}, alargamiento en la rotura A, cuello en el descanso Z, dureza Vickers. El tamaño reducido de las muestras hiladas no permitió la extracción de piezas de prueba que habrían tenido las dimensiones necesarias para llevar a cabo las pruebas de tenacidad.

5 Tabla 2: Condiciones de tratamiento y propiedades mecánicas de muestras de lingotes de 6 kg.

Muestra	Tratamiento térmico		Envejecimiento		Rm (MPa)	R _{p0,2} (MPa)	A (%)	Z (%)	Dureza (Hv)
	Disolución (°C/h)	Temperatura de enfriamiento (°C)	Temperatura (°C)	Duración (h)					
A	850/1,5	-80	510	16	1868	1758	11	48	548
B	850/1,5	-80	510	16	Ensayos no realizados (demasiada austenita en la estructura)				216
C	850/1,5	-80	510	16					146
1	850/1,5	-80	510	16	1826	1678	11	48	546
2	850/1,5	-80	510	16	1947	1797	11	49	577
3	850/1,5	-80	510	16	1910	1794	11	50	574
4	850/1,5	-80	510	16	1966	1872	11	49	590
5	850/1,5	-80	510	16	1977	1893	8	25	583

[0054] Se notará que la presencia excesiva de austenita en la estructura resultó, para las muestras de referencia B y C, en una dureza muy baja, que era el índice de resistencia a la tracción mediocre y ciertamente insuficiente en comparación a los requisitos de la invención. Por lo tanto, se consideró innecesario realizar otras pruebas mecánicas en estas muestras. Estas muestras tenían composiciones que, en lo que respecta al contenido individual de cada elemento, cumplían los requisitos de la invención, pero que, en conjunto, obtuvieron una temperatura de transformación martensítica Ms demasiado baja (menos de 50 °C). El enfriamiento, llevado a cabo en condiciones experimentales, que corresponden a lo que generalmente se practica industrialmente, no permitió obtener una estructura martensítica suficiente en el caso de estas muestras. Esto muestra que la condición planteada en Ms es importante de considerar en el contexto de la invención.

[0055] Con respecto a los lingotes de 150 kg (D, E, 6 a 16), se produjeron al vacío, se vertieron y a continuación se volvieron a fundir al vacío mediante el procedimiento VAR para producir lingotes de 200 mm de diámetro. A continuación se homogeneizaron a 1250 °C durante 48 horas, a continuación se forjaron a esta temperatura en productos semiacabados de sección octogonal de 110 mm; a continuación, después de recalentar a 940 °C, se forjaron nuevamente, esta vez en barras de sección 80 x 40 mm. La tabla 3 muestra las condiciones en las que se llevaron a cabo los tratamientos térmicos que siguieron, y las propiedades mecánicas medidas a lo largo en las muestras. En comparación con las pruebas en la tabla 2, no se realizó ninguna medición de dureza que hubiera duplicado las mediciones de Rm, y se llevaron a cabo pruebas de resiliencia (medición de Kv) y tenacidad (medición de K1C).

Tabla 3: Condiciones de tratamiento y propiedades mecánicas de muestras de lingotes de 150 kg.

	Tratamiento térmico		Envejecimiento		Rm (MPa)	Rp02(MPa)	A (%)	Z (%)	Kv (J)	K1C (MPa.m ²)
	Disolución (°Ch)	Temperatura de enfriamiento (°C)	Temperatura (°C)	Duración (h)						
D	850/1,5	-80	480	16	1952	1825	10	47	7	43
D	850/1,5	-80	490	16	1900	1696	10	48	9	46
D	850/1,5	-80	510	16	1829	1733	11	53	12	49
D	850/1,5	-80	530	16	1701	1593	13	58	25	66
E	850/1,5	-80	490	16	1872	1712	12	47	10	46
E	850/1,5	-80	510	16	1845	1685	13	53	11	58
E	900/1,5	-80	510	16	1885	1761	12	48	7	56
F	930/1,5	-80	540	4	1949	1809	14	52	8	50
F	930/1,5	-80	510	4	1908	1756	12	48	14	52
6	850/1,5	-80	490	16	1892	1748	13	53	15	67
6	850/1,5	-80	510	16	1814	1675	14	58	22	90
6	850/1,5	-80	530	16	1692	1563	16	59	32	115
7	850/1,5	-80	480	16	1888	1659	12	45	10	52
7	850/1,5	-80	490	16	1897	1755	13	53	19	63
7	850/1,5	-80	510	16	1809	1660	14	58	20	79
7	850/1,5	-80	530	16	1682	1521	16	61	31	125
8	850/1,5	-80	490	16	2078	1970	10	42	5	31
8	850/1,5	-80	510	16	2021	1952	10	51	6	40
8	850/1,5	-80	530	16	1820	1753	11	50	12	63
9	850/1,5	-80	490	16	1920	1768	12	52	16	56
9	850/1,5	-80	510	16	1868	1719	13	53	17	68

(continuación)

	Tratamiento térmico		Envejecimiento		Rm (MPa)	Rp02(MPa)	A (%)	Z (%)	Kv (J)	K1C (MPa.m ²)
	Disolución (°C/h)	Temperatura de enfriamiento (°C)	Temperatura (°C)	Duración (h)						
9	850/1,5	-80	530	16	1721	1585	15	59	28	104
10	850/1,5	-80	490	16	1957	1803	13	57	15	59
10	850/1,5	-80	500	16	1949	1822	13	54	13	63
10	850/1,5	-80	510	16	1917	1787	13	59	18	65
10	850/1,5	-80	530	16	1785	1675	14	60	22	84
10	850/1,5	-80	490	4	1968	1839	11	43	10	46
10	850/1,5	-80	510	4	1969	1878	11	49	10	52
10	850/1,5	-80	530	4	1943	1812	12	53	10	58
11	850/1,5	-80	490	16	2014	1933	9	51	14	43
11	850/1,5	-80	500	16	2040	1940	12	53	7	45
11	850/1,5	-80	510	16	2004	1920	10	50	12	49
11	850/1,5	-80	530	16	1800	1727	12	54	27	69
11	850/1,5	-80	490	4	2011	1883	11	42	4	41
11	850/1,5	-80	510	4	2019	1934	10	46	7	38
11	850/1,5	-80	530	4	1983	1889	12	54	7	45
12	850/1,5	-80	490	16	1989	1840	13	55	14	52
12	850/1,5	-80	510	16	1953	1822	13	57	13	57
12	850/1,5	-80	530	16	1835	1721	13	61	16	74
13	850/1,5	-80	490	16	2028	1897	12	55	11	47

(continuación)

	Tratamiento térmico		Temperatura de enfriamiento (°C)	Envejecimiento		Rm (MPa)	Rp0.2(MPa)	A (%)	Z (%)	Kv (J)	K1C (MPa.m ^{1/2})
	Disolución (°C/h)	Temperatura (°C)		Duración (h)							
13	850/1,5	-80	510	16	1982	1870	12	56	15	55	
13	850/1,5	-80	530	16	1851	1752	14	60	21	60	
14	850/1,5	-80	490	16	1991	1833	9	41	9	53	
14	850/1,5	-80	510	16	1943	1831	9	38	8	60	
14	850/1,5	-80	530	16	1818	1698	11	48	16	72	
14	875/1,5	-80	490	16	1984	1838	12	52	8	54	
14	875/1,5	-80	510	16	1940	1815	12	55	7	55	
14	875/1,5	-80	530	16	1819	1707	14	57	15	67	
15	850/1,5	-80	490	16	2045	1917	12	54	6	40	
15	850/1,5	-80	510	16	1995	1883	12	55	7	48	
15	850/1,5	-80	530	16	1856	1757	13	60	9	62	
16	850/1,5	-80	490	16	2000	1875	11	49	8	44	
16	850/1,5	-80	510	16	1953	1856	12	53	7	49	
16	850/1,5	-80	530	16	1841	1758	13	58	8	61	

- [0056]** Las propiedades de las diferentes muestras se pueden comentar de la siguiente manera.
- [0057]** Las muestras de referencia A, D y E corresponden a aceros con un contenido bajo o nulo de Co descrito en EP-A-1896624. En comparación con los aceros de la invención, se puede ver que su Rm es relativamente baja.
- 5 **[0058]** Las muestras de referencia B y C tienen una Ms inferior a 50 °C, por lo tanto demasiado baja para ser conformes con la invención. Esto explica la presencia excesiva de austenita residual que impide obtener una Rm suficiente, lo que resulta en una baja dureza.
- 10 **[0059]** La muestra de referencia F muestra que un contenido de Mo demasiado alto y un contenido de Ti demasiado bajo en comparación con los requisitos de la invención conducen a la obtención de propiedades mecánicas que están solo al nivel de las de las otras muestras de referencia.
- [0060]** La muestra 1 es conforme con la invención, pero tiene una Ms por debajo del óptimo de 75 °C y más.
- 15 Por lo tanto, su Rm es relativamente baja y no será adecuada para todas las aplicaciones concebibles. Lo mismo puede decirse, pero en menor medida, de la muestra 3.
- [0061]** La muestra 2, por el contrario, tiene una M según el óptimo, y su Rm de 1947 MPa es excelente.
- 20 **[0062]** Las muestras 4 y 5, con un nivel alto de Ms debido a su sustitución significativa de Ni por Co, tienen una excelente Rm de 1966 y 1977 MPa respectivamente.
- [0063]** La muestra 6 tiene una M que no es óptima en comparación con la muestra 2, que también tiene alrededor del 3 % de Co. De manera similar para la muestra 7, que tiene un contenido de Co de alrededor del 6 %, pero una Rm más pobre que la muestra 4 debido a su menor Ms.
- 25 **[0064]** El nivel elevado de Rm de la muestra 8 se debe a su alta Ms combinado con un contenido de Co de aproximadamente 6 %.
- 30 **[0065]** La muestra del 9 al 5 % de Co tiene una Ms por debajo del óptimo y su Rm es relativamente limitada. Esto muestra claramente que un contenido de Co relativamente alto no es suficiente para asegurar una Rm alta en el contexto de la invención.
- [0066]** Las muestras 10 y 12 son las que presentan el mejor compromiso entre Rm y K1C. De hecho, sus composiciones se ajustan a los contenidos preferidos en todos los elementos.
- 35 **[0067]** La muestra 11 tiene una Ms alta y una Rm alta. El equilibrio entre Rm y K1C es mejor que para la muestra 8 debido a un mejor equilibrio entre los contenidos de Ni y Cr.
- 40 **[0068]** La comparación entre las muestras 13, 14 y 15 resalta el efecto ventajoso de la sustitución parcial de Al por Ti: la muestra 14 es la que tiene el mejor compromiso entre Rm y K1C. También se observará que estas muestras tienen un mayor contenido de Cr (9,4-9,6 %) que el (aproximadamente 9 %) de las muestras 10 y 12.
- [0069]** La muestra 16 presenta una Ms elevada. Su Rm es equivalente a la de la muestra 12, pero su K1C es menos favorable debido a un contenido de Cr ligeramente mayor.
- 45 **[0070]** La figura 1 traduce los resultados de la tabla 3 en términos de compromiso entre Rm y K1C para las muestras de lingotes de 150 kg, siendo estos los únicos para los que se ha medido la tenacidad. En general, K1C disminuye cuando Rm aumenta, y los aceros según la invención presentan un mejor compromiso entre estas dos propiedades que los aceros de referencia D y E, cuyas composiciones están relativamente cerca de la invención, excepto por el contenido de Co.
- 50 **[0071]** Para las muestras de referencia, una Rm de 1701 MPa corresponde a una tenacidad de 66 MPa.m^{1/2}. Por lo tanto, este acero no sería del todo adecuado para los usos preferidos previstos debido a su Rm muy insuficiente. La RM máxima de las muestras de referencia es 1952 MPa, lo que sería correcto para dichos usos, pero la tenacidad correspondiente es de solo 43 MPa.m^{1/2}, lo que sería muy insuficiente. Los mejores compromisos de resistencia/tenacidad se obtienen para Rm de 1845 a 1900 MPa, a los que corresponde una tenacidad del orden de 46 a 56 MPa.m^{1/2}. Estas propiedades mecánicas en su conjunto no son tan favorables como para los aceros al carbono del tipo 300M.
- 60 **[0072]** Con respecto a las muestras según la invención, se puede ver en la figura 1 que generalmente se obtiene un muy buen compromiso entre Rm y K1C para Rm del orden de 1950 MPa, que corresponden a K1C del orden de 46 a 63 MPa.m^{1/2}, la mayoría de las veces mayor de 50 MPa.m^{1/2}. Por lo tanto, recurrimos a los órdenes de magnitud de las propiedades correspondientes de los aceros 300M
- 65

[0073] También vemos que si una disminución en Rm fuera aceptable, la tenacidad aumentaría en proporciones significativas, y viceversa. Por lo tanto, los aceros según la invención proporcionan al usuario una gran flexibilidad en la elección de sus propiedades, que pueden ser moduladas por la composición, los tratamientos térmicos y el envejecimiento final elegido en el contexto que se ha mencionado.

5

[0074] Con respecto a la ductilidad, los valores de A % y Z % de las muestras según la invención son muy comparables a los obtenidos en aceros del tipo 300M. Por lo tanto, la invención no proporciona ninguna degradación en comparación con los 300M desde este punto de vista.

10 **[0075]** En algunas de estas mismas muestras de las coladas de lingotes de 150 kg (muestras D, 6 a 8 y 10 a 16), también se llevaron a cabo pruebas de corrosión por niebla salina en una disolución acuosa que contenía 50 g/l de NaCl a 35 °C. Todos habían sido sometidos previamente al mismo tratamiento térmico en disolución a 850 °C durante 1 hora y 30 minutos, enfriando a -80 °C y envejeciendo a 510 °C durante 16 horas. Ninguna de estas muestras mostró rastros de corrosión después de 200 horas de exposición. Por lo tanto, los aceros según la invención no ven sus resultados en la corrosión con niebla salina degradada en comparación con el acero de referencia D que no contiene Co.

15 **[0076]** También se realizaron pruebas de corrosión bajo tensión, en un medio acuoso que contenía NaCl al 3,5 % a 23 °C, en las muestras E y 10, sometidas a disolución a 850 °C durante 1 hora y 30 minutos, con un enfriamiento a -80 °C y un envejecimiento a 510 °C durante 16 horas. La dureza K1C en el aire y las duraciones antes de la rotura se midieron para cargas equivalentes al 75 % de K1C. En ambos casos, las muestras resistieron durante más de 500 horas antes de la rotura. Este es un buen resultado y, por lo tanto, la invención no degrada la resistencia a la corrosión bajo tensión en comparación con los aceros de referencia sin Co.

20 **[0077]** Por lo tanto, los aceros según la invención pueden reemplazar a los aceros mecánicamente satisfactorios del tipo 300M, con el hecho adicional de que presentan rendimientos de resistencia a la niebla salina y a la corrosión bajo tensión, que son bastante favorables ya que son comparables a las de los aceros inoxidables con los que el 300M podría considerarse para su sustitución.

30 **[0078]** Debe entenderse que a lo largo de esta descripción, el «lingote» solidificado que se vierte del metal líquido puede tener cualquier forma capaz de conducir, después de las diversas deformaciones, a un producto final que tenga la forma y las dimensiones deseadas para su uso. En particular, la fundición en un molde de lingote convencional con paredes laterales inferiores y fijas es solo una de las formas posibles de proceder, y los diversos procedimientos de fundición continua en un molde sin fondo con paredes fijas o móviles pueden ser utilizados para solidificar el «lingote».

35

[0079] Una solución alternativa a la que se acaba de describir es llevar a cabo la serie de tratamientos térmicos en un semiproducto obtenido no de un lingote transformado en caliente por laminación, forja, estampado u otro, sino en un semiproducto sinterizado fabricado mediante pulvimetalurgia, al que sería posible dar directamente una forma, posiblemente compleja, y dimensiones muy cercanas a las de la pieza final. El polvo usado es un polvo metálico que tiene la composición del acero según la invención. En su caso, no es necesaria la homogeneización del producto semiacabado sinterizado. Sin embargo, el proceso de fabricación puede incluir antes de la sinterización real, como es convencional para los expertos en la materia, una etapa de presinterización llevada a cabo en condiciones menos severas que la sinterización en términos de temperatura y/o duración. En general, el proceso de sinterización se lleva a cabo como lo haría una persona experta en la técnica, utilizando sus conocimientos habituales.

40

REIVINDICACIONES

1. Acero inoxidable martensítico, **caracterizado porque** su composición es, en porcentajes ponderales:

- 5 - trazas $\leq C \leq 0,030$ %, preferentemente $\leq 0,010$ %;
 - trazas $\leq Si \leq 0,25$ %, preferentemente $\leq 0,10$ %;
 - trazas $\leq Mn \leq 0,25$ %, preferentemente $\leq 0,10$ %;
 - trazas $\leq S \leq 0,020$ %, preferentemente $\leq 0,005$ %;
 - trazas $\leq P \leq 0,040$ %, preferentemente $\leq 0,020$ %;
- 10 - $8 \% \leq Ni \leq 14$ %, preferentemente $11,3 \% \leq Ni \leq 12,5$ %;
 - $8 \% \leq Cr \leq 14$ %, preferentemente $8,5 \% \leq Cr \leq 10$ %;
 - $1,5 \% \leq Mo + W/2 \leq 3,0$ %, preferentemente $1,5 \leq Mo + W/2 \leq 2,5$ %;
 - $1,05 \% \leq Al \leq 2,0$ %;
- 15 - $0,5 \% \leq Ti \leq 2,0$ %, preferentemente $1,10 \% \leq Ti \leq 1,55$ %;
 - $2 \% \leq Co \leq 9$ %, preferentemente $2,5 \% \leq Co \leq 6,5$ %; mejor entre 2,50 y 3,50 %;
 - trazas $\leq N \leq 0,030$ %, preferentemente $\leq 0,0060$ %;
 - trazas $\leq O \leq 0,020$ %, preferentemente $\leq 0,0050$ %;

siendo el resto hierro e impurezas resultantes de la elaboración;

20 **porque** su temperatura de inicio de transformación martensítica M_s calculada por la fórmula

$$(1) M_s (\text{°C}) = 1302 - 28Si - 50Mn - 63Ni - 42Cr - 30Mo + 20Al - 12Co - 25Cu + 10[Ti - 4(C+N)]$$

25 en la que el contenido de los distintos elementos se expresa en porcentajes ponderales, es mayor o igual a 50 °C , preferentemente mayor o igual a 75 °C ; y **porque** $C_{req}/N_{ieq} \leq 1,05$, con

$$Cr_{eq} = Cr + 2 Si + Mo + 1,5 Ti + 5,5 Al + 0,6 W$$

$$Ni_{eq} = 2 Ni + 0,5 Mn + 30 C + 25 N + Co + 0,3 Cu ;$$

30 y **porque** la ferrita delta en su microestructura es preferentemente menor o igual al 1 %.

2. Acero inoxidable martensítico según la reivindicación 1, **caracterizado porque** $1,05 \% \leq Al \leq 1,5$ %.

35 3. Procedimiento de fabricación de una pieza de acero inoxidable martensítico, **caracterizado porque**:

- se prepara un producto de acero semiacabado que tenga la composición según la reivindicación 1 o 2 mediante uno de los procedimientos siguientes:

40 * se prepara un acero líquido con la composición según la reivindicación 1 o 2, y a partir de este acero líquido, se funde y se solidifica un lingote y se convierte en un producto semiacabado por al menos una transformación en caliente;

* se prepara un producto semiacabado de acero sinterizado en polvo que tiene la composición según la reivindicación 1 o 2 mediante pulvimetalurgia;

45 - se disuelve completamente el producto semiacabado en el dominio austenítico, a una temperatura entre 800 y 940 °C ;

- se enfría rápidamente el producto semiacabado a una temperatura de enfriamiento final inferior o igual a -60 °C , preferentemente inferior o igual a -75 °C ;

50 - el envejecimiento tiene lugar entre 450 y 600 °C durante 4 a 32 h.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** un lingote se funde y solidifica, y, entre la solidificación del lingote y la disolución del semiproducto, se lleva a cabo una homogeneización del lingote o del semiproducto a $1200\text{-}1300 \text{ °C}$ durante al menos 24 horas.

55 5. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, **caracterizado porque** entre el enfriamiento rápido y el envejecimiento, se realiza una transformación en frío de un producto semiacabado.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado porque** el enfriamiento se lleva a cabo en dos etapas, en dos medios de enfriamiento diferentes.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la primera etapa de enfriamiento se realiza en agua.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizado porque** el acero líquido se prepara mediante un doble tratamiento por fusión al vacío, siendo el segundo tratamiento al vacío un tratamiento de reflujo ESR o VAR.

5 9. Pieza de acero inoxidable martensítico, **caracterizada porque** se preparó por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8.

10. Pieza de acero inoxidable martensítico según la reivindicación 9, **caracterizada porque** se trata de una pieza de estructura aeronáutica.

10

