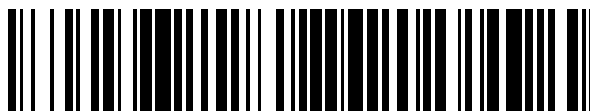


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 532**

51 Int. Cl.:

C23C 8/02	(2006.01)	C22C 38/44	(2006.01)
C23C 8/26	(2006.01)	C22C 38/46	(2006.01)
C21D 1/06	(2006.01)	C21D 6/00	(2006.01)
C21D 1/25	(2006.01)	C21D 6/02	(2006.01)
C22C 38/02	(2006.01)	C21D 1/18	(2006.01)
C22C 38/04	(2006.01)		
C22C 38/06	(2006.01)		
C22C 38/12	(2006.01)		
C22C 38/08	(2006.01)		
C22C 38/40	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2017 PCT/EP2017/063194**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2017 WO17207652**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2017 E 17728134 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3464670**

54 Título: **Un acero inoxidable de endurecimiento por precipitación y su fabricación**

30 Prioridad:

01.06.2016 SE 1650764

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

21.07.2020

73 Titular/es:

**OVAKO SWEDEN AB (100.0%)
Ovako Industriområde
813 82 Hofors, SE**

72 Inventor/es:

ANDERSSON, JAN-ERIK

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 774 532 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

Un acero inoxidable de endurecimiento por precipitación y su fabricación

5 Campo técnico

La presente invención se refiere, en general, a acero inoxidable de endurecimiento por precipitación de alta resistencia adecuado para su uso a temperatura elevada. La composición de acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se optimiza para dar tanto endurecimiento por precipitación con carburos junto con una precipitación intermetálica de Ni-Al presente después del revenido. El nuevo acero comprende una alta proporción de una fase martensítica y se diseña para tener una baja micro- y macro-segregación. Es posible proporcionar un acero que esté esencialmente libre de cobalto.

15 Antecedentes

El endurecimiento primario es cuando el acero se temple desde el campo de fase austenítica hasta una microestructura martensítica o bainítica. En general, se conocen aceros que comprenden carburos. Los aceros al carbono de baja aleación generan carburos de hierro durante el revenido. Estos carburos engrosan a temperaturas elevadas que reduce la resistencia del acero. Cuando los aceros contienen fuertes elementos formadores de carburo tales como molibdeno, vanadio y cromo, la resistencia se puede aumentar por revenido prolongado a temperaturas elevadas. Esto es debido a que los carburos aleados precipitarán a ciertas temperaturas. Normalmente, estos aceros reducen su resistencia endurecida primaria cuando se revienen a 100 °C a 450 °C. A 450 °C a 550 °C, estos carburos aleados precipitan y aumentan la resistencia hasta o incluso por encima de la dureza primaria, esto se denomina endurecimiento secundario. Ocurre puesto que los elementos aleados (tales como molibdeno, vanadio y cromo) pueden difundir durante el prolongado recocido para precipitar finamente los carburos de aleación dispersados. Los carburos de aleación encontrados en los aceros endurecidos secundarios son termodinámicamente más estables que los carburos de hierro y muestran poca tendencia al engrosamiento.

También se conocen aceros de endurecimiento por precipitación intermetálicos. Tanto la precipitación de carburos como el endurecimiento por precipitación intermetálico se basan en cambios en la solubilidad del sólido con temperatura para producir partículas finas de una fase de impurezas, que impide el movimiento de dislocaciones, o defectos en una red cristalina. Puesto que las dislocaciones son frecuentemente los portadores dominantes de la plasticidad, esto sirve para endurecer el material. Los aceros de endurecimiento por precipitación pueden comprender, por ejemplo, aluminio y níquel, que forman la fase de impurezas.

La presencia de partículas de segunda fase frecuentemente provoca distorsiones de la red. Estas distorsiones de la red resultan cuando las partículas precipitadas se diferencian en tamaño y estructura cristalográfica de los átomos hospedadores. Las partículas precipitadas más pequeñas en una red hospedadora conducen a un esfuerzo de tracción, mientras que las partículas precipitadas más grandes conducen a un esfuerzo de compresión. Los defectos de dislocación también crean un campo de esfuerzo. Por encima de la dislocación existe un esfuerzo compresivo y por debajo existe una resistencia a la tracción. Por consiguiente, existe una energía de interacción negativa entre una dislocación y un precipitado que provocan cada uno respectivamente un esfuerzo compresivo y de tracción o viceversa. En otras palabras, la distorsión será atraída al precipitado. Además, existe una energía de interacción positiva entre una dislocación y un precipitado que tienen el mismo tipo de campo de esfuerzo. Esto significa que la distorsión será repelida por el precipitado.

Las partículas de precipitado también funcionan cambiando locamente la rigidez de un material. Las dislocaciones son repelidas por regiones de mayor rigidez. En cambio, si el precipitado provoca que el material sea locamente más distensible, entonces la distorsión será atraída a esa región.

Los aceros que comprenden tantos carburos de aleación como precipitados intermetálicos son raros, pero son conocidos. Los aceros no están, sin embargo, optimizados para baja segregación o para dureza optimizada después del revenido. Por ejemplo, el documento de patente US 5.393.488 desvela un acero con un mecanismo doble de endurecimiento tanto con precipitados intermetálicos como carburos de aleación. Este acero comprende

55 C: hasta 0,30 % en peso

Ni: 10-18 % en peso

60 Mo: 1-5 % en peso

Al: 0,5-1,3 % en peso

65 Cr: 1,75-3 % en peso

Co: 8-16 % en peso.

Se conoce que el cobalto tiene efectos negativos para la salud, así como efectos medioambientales negativos. Al mismo tiempo, se desean aumentar las propiedades en general y en particular la resistencia a alta temperatura.

5 Cada clase de acero segregará más o menos dependiendo de la composición del acero. Se han examinado numerosas de las clases del acero para las variaciones de las composiciones químicas. El carbono tiene una enorme influencia sobre el reparto de diversos elementos formadores de carburo, tales como Mo Cr y V. Cuanto más alto sea el contenido de carbono, más segregación ocurrirá. Tanto en una escala micro como macro. El valor absoluto de Cr, Mo o V será el índice de segregación multiplicado por el contenido nominal del acero. Puesto que el cromo tiene una baja tendencia a segregar, se puede establecer una restricción poco definida de la cantidad. Se deben controlar, por otra parte, la cantidad de Mo y V hasta 1,0-1,5 % en peso debido a su tendencia a segregar.

15 El acero M-50 se refina frecuentemente usando procesos de fusión por inducción al vacío (VIM) y refusión por vacío-arco (VAR), y presenta excelente resistencia a esfuerzos multi-axiales y reblandecimiento a altas temperaturas de servicio, así como buena resistencia a la oxidación. Sin embargo, padece segregación, que sería deseable evitar. Además, es bastante caro de fabricar.

20 El documento de patente EP 0459547 desvela un acero inoxidable de endurecimiento por precipitación, que comprende C: máx. 0,08 % en peso; Si: máx. 1 % en peso, Mn: máx. 2 % en peso; Cr: 9-13 % en peso; Ni: 7-11 % en peso; Mo: máx. 1 % en peso; Al: 1,4-2,2 % en peso, la parte restante hasta 100 % en peso es Fe y elementos de impurezas, en donde el acero es sustancialmente martensítico. El acero inoxidable comprende una fase Ni-Al intermetálica y carburos. El acero se reviene a 500-525 °C durante 2 horas.

25 El documento de patente JP H02 310339 desvela un acero inoxidable de endurecimiento por precipitación que incluye V como elemento opcional en una cantidad inferior a 1 % en peso, por ejemplo 0,49 % en peso. Sin embargo, al mismo tiempo se desvela Ti: 0,5-2,0 % en peso.

30 En vista de esto, es un problema en la materia cómo proporcionar un acero inoxidable donde sea posible tener cantidades despreciables de cobalto que al mismo tiempo tenga tanto baja segregación como propiedades mecánicas también a temperaturas elevadas.

Sumario

35 Es un objeto de la presente invención obviar al menos algunas de las desventajas en el estado de la técnica y proporcionar un acero inoxidable mejorado.

40 En un primer aspecto se proporciona un acero inoxidable de endurecimiento por precipitación, teniendo dicho acero inoxidable una composición elemental como se define en la reivindicación 1, en donde el acero comprende superior o igual a 80 % en peso, preferentemente superior o igual a 90 % en peso de una fase martensítica, en donde la composición de dicho acero inoxidable está dentro de un área formada en un diagrama de Schaeffler, diagrama que se basa en las siguientes ecuaciones:

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5*Si + 0,5*Nb \text{ en \% en peso en el eje x}$$

$$45 \quad Ni_{eq} = Ni + 30*C + 0,5*Mn \text{ en \% en peso en el eje y}$$

50 en donde el área en el diagrama de Schaeffler se define por $11 \leq Cr_{eq} \leq 15,4$ y $10,5 \leq Ni_{eq} \leq 15$ en % en peso, con la condición adicional de que las cantidades de Al y Ni también satisfagan una fórmula $Al = (Ni/4) \pm 0,5$ en % en peso, y con la condición de que la cantidad de Al sea 1,75 % en peso si la fórmula da como resultado una cantidad de Al inferior a 1 % en peso y que la cantidad de Al sea 3 % en peso si la fórmula da como resultado una cantidad de Al que supera 3 % en peso.

55 En un segundo aspecto se proporciona un método de fabricación de una pieza del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación descrito anteriormente, caracterizado por que el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se reviene a 510-530 °C para obtener precipitados que comprenden Ni y Al.

60 En un tercer aspecto se proporciona el uso del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación como se ha descrito anteriormente para aplicaciones donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se somete a una temperatura durante uso de 250 a 300 °C. En una realización alternativa se proporciona el uso del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación descrito anteriormente para aplicaciones donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se somete a una temperatura durante uso desde 300 hasta 500 °C. En otra realización más se proporciona el uso del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación como se ha descrito anteriormente para aplicaciones donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se somete a una temperatura durante uso desde 250 hasta 500 °C.

65 Aspectos adicionales y realizaciones se definen en las reivindicaciones adjuntas.

Una ventaja es que el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se puede proporcionar con solo cantidades traza de cobalto no deseado. Es posible usar niveles de cobalto muy por debajo de 0,01 % en peso. Las cantidades son tan bajas que se evita cualquier efecto no deseado. Se prefieren bajas cantidades de cobalto debido a los problemas medioambientales y de salud asociados al cobalto.

Otra ventaja es que aumenta la resistencia a temperaturas elevadas. Las temperaturas elevadas donde la resistencia es elevada son normalmente 250-300 °C o incluso hasta 500 °C. En una realización, el límite superior de temperatura para el uso adecuado del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación es 450 °C.

El acero inoxidable de endurecimiento por precipitación es más económico de fabricar en comparación con los presentes aceros con la misma resistencia a temperaturas elevadas.

Otra ventaja más es que el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación es adecuado para la nitruración.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describe ahora, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Fig. 1 muestra un diagrama de Schaeffler con $Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5*Si + 0,5*Nb$ en % en peso en el eje x y $Ni_{eq} = Ni + 30*C + 0,5*Mn$ en % en peso en el eje y. El área definida por $11 \leq Cr_{eq} \leq 15,4$ y $10,5 \leq Ni_{eq} \leq 15$ en % en peso se representa como el área A.

La Fig 2 muestra un diagrama calculado como se detalló en el Ejemplo 1 con el área de FCC indicada.

Las Fig 3a y 3b muestran datos experimentales de un lote de acero como se describe en los ejemplos.

La Fig 4 muestra los resultados de ensayos de corrosión.

Descripción detallada

Antes de desvelar y describir la invención con detalle, se debe entender que la presente invención no se limita a compuestos particulares, configuraciones, etapas de método, sustratos y materiales desvelados en el presente documento, ya que dichos compuestos, configuraciones, etapas de método, sustratos y materiales pueden variar algo. También se debe entender que la terminología empleada en el presente documento se usa con el fin de describir realizaciones particulares solo y no pretende ser limitante, puesto que el alcance de la presente invención solo está limitado por las reivindicaciones adjuntas y los equivalentes de las mismas.

Se debe observar que, como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "una", "el" y "la" incluyen referentes plurales, a menos que el contexto dicte claramente de otro modo.

Si no se define nada más, cualquier término y terminología científica usada en el presente documento pretende tener los significados comúnmente entendidos por los expertos en la técnica a los que se refiere la presente invención.

Esencialmente libre de cobalto y expresiones similares significan que solo están presentes cantidades traza de cobalto. En una realización, esencialmente libre de cobalto es una cantidad por debajo de un umbral sugerido para cobalto de 0,01 % en peso.

Todos los porcentajes se calculan en peso, a menos que se indique claramente de otro modo. La composición de aceros se da en % en peso. Todas las relaciones se calculan en peso, a menos que se indique claramente de otro modo.

En un primer aspecto se proporciona un acero inoxidable de endurecimiento por precipitación, teniendo dicho acero inoxidable una composición elemental como se define en la reivindicación 1, en donde el acero comprende superior o igual a 80 % en peso, preferentemente superior o igual a 90 % en peso de una fase martensítica, en donde la composición de dicho acero inoxidable está dentro de un área formada en un diagrama de Schaeffler, diagrama que se basa en las siguientes ecuaciones:

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5*Si + 0,5*Nb \text{ en \% en peso en el eje x}$$

$$Ni_{eq} = Ni + 30*C + 0,5*Mn \text{ en \% en peso en el eje y}$$

en donde el área en el diagrama de Schaeffler se define por $11 \leq Cr_{eq} \leq 15,4$ y $10,5 \leq Ni_{eq} \leq 15$ en % en peso, con la condición adicional de que las cantidades de Al y Ni también satisfagan una fórmula $Al = (Ni/4) \pm 0,5$ en % en peso, y con la condición de que la cantidad de Al sea 1,75 % en peso si la fórmula da como resultado una cantidad de Al inferior a 1 % en peso y que la cantidad de Al sea 3 % en peso si la fórmula da como resultado

una cantidad de Al que supera 3 % en peso.

Las cantidades de todos los elementos son en % en peso.

5 El acero inoxidable de endurecimiento por precipitación tiene una estructura martensítica que comprende tanto una fase martensítica, así como otras fases tales como una fase austenítica. El acero inoxidable de endurecimiento por precipitación comprende superior o igual a 80 % en peso de una fase martensítica, preferentemente superior a 85 % en peso, más preferentemente superior a 90 % en peso, incluso más preferentemente superior a 95 % en peso de una fase martensítica. En una realización, el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación comprende superior o igual a 92 % en peso de una fase martensítica. En una realización, el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación comprende superior o igual a 94 % en peso de una fase martensítica. La fase martensítica proporciona dureza y resistencia a la tracción, así como resistencia al desgaste. Según la presente invención, se formarán una fase martensítica y una fase austenítica. La cantidad de fase de austenita no debe ser demasiado alta, debido a que reducirá la dureza deseada. Se desea la fase martensítica.

15 En una realización con un acero según la invención que comprende 13 % en peso de Cr, 9 % en peso de Ni, 2 % en peso de Al y 0,15 % en peso de C, la fase austenítica será 15 % en peso del material. Sin embargo, puesto que la cantidad de austenita es dependiente de la temperatura, puede ser reducida por enfriamiento. En una realización, la cantidad de fase austenítica será reducida hasta aproximadamente 6 % en peso para el mismo acero por enfriamiento hasta -40 °C. Esto aumentará la dureza.

20 El diagrama de Schaeffler en la Fig. 1 se usa para predecir la presencia de, por ejemplo, una fase martensítica en la estructura de acero después de un rápido enfriamiento desde alta temperatura y se basa en la composición química del acero.

25 Se debe observar que el diagrama de Schaeffler y el área martensítica indicada dentro de ella es solo una visión general bastante imprecisa. Así, aunque el diagrama de Schaeffler muestra que una composición está fuera del área martensítica, será, sin embargo, posible obtener una alta cantidad de fase martensítica en el rectángulo designado A en la Fig. 1. Esto explica por qué el área A según la invención está parcialmente fuera del área martensítica. Incluso para la parte del área A fuera del área martensítica es posible obtener un alto grado de una fase martensítica en el acero.

30 Carbono (C): 0,05 a 0,3 % en peso. En una realización alternativa, la cantidad de C es 0,05 a 0,2 % en peso. El C es un fuerte elemento de aleación estabilizante de fase de austenita. El C es necesario para el acero inoxidable martensítico de manera que dicho acero tenga la capacidad de ser endurecido y fortalecido por tratamiento térmico. Un exceso de C aumentará el riesgo de formar carburo de cromo, que así reduciría las diversas propiedades mecánicas y otras propiedades, tales como ductilidad, tenacidad al impacto y resistencia a la corrosión. Las propiedades mecánicas también son afectadas por la cantidad de fase de austenita retenida después del endurecimiento y esta cantidad dependerá del contenido de C. Por consiguiente, se establece que el contenido de C sea como máximo 0,3 % en peso. En una realización alternativa, el contenido máximo de C es 0,2 % en peso.

35 Níquel (Ni) 9-10 % en peso. En la presente divulgación, se ha encontrado que equilibrando la cantidad de Ni y Al se obtiene un primer tipo de precipitaciones que comprenden Al y Ni. Así, la cantidad de Ni debe ser equilibrada con la cantidad de Al para cumplir la fórmula en la reivindicación. Preferentemente, la cantidad de Ni se mantiene tan baja como sea posible, mientras que todavía se obtienen las propiedades deseadas, puesto que el Ni es un componente bastante caro. Además, una cantidad demasiado alta de Ni aumentará la cantidad de una fase austenítica en el material y esto se debe evitar debido a que el acero será entonces demasiado blando.

40 Molibdeno (Mo): 0,5 -1,5 % en peso. El Mo es un fuerte elemento de aleación de fase de ferrita y así promueve la formación de la fase de ferrita durante el recocido o maquinado en caliente. Una ventaja importante del Mo es que contribuye a la resistencia a la corrosión. El Mo también se conoce por reducir la fragilidad al revenido en aceros martensíticos y así mejora las propiedades mecánicas. Sin embargo, el Mo es un elemento caro y el efecto sobre la resistencia a la corrosión se obtiene incluso en bajas cantidades. El contenido más bajo de Mo es, por tanto, 0,5 % en peso. Además, una cantidad excesiva de Mo afecta la transformación de austenita a martensita durante el endurecimiento y con el tiempo el contenido de fase de austenita retenido. Por tanto, el límite superior de Mo se establece a 1,5 % en peso.

45 Aluminio (Al) 1,75-3 % en peso. El Al es un elemento comúnmente usado como un agente desoxidante ya que es eficaz en reducir el contenido de oxígeno durante la producción de acero. En el acero, el aluminio forma un primer tipo de precipitaciones junto con el Ni para mejorar las propiedades mecánicas. En una realización, la cantidad de Al es 2 % en peso. La relación entre Al y Ni se determina por la fórmula $Al = Ni/4$ y añadiendo el marginal $\pm 0,5$ % en peso. La fórmula $Al = Ni/4 \pm 0,5$ se deben usar con las cantidades de Al y Ni expresadas en porcentaje en peso. La fórmula da una condición adicional a ser satisfecha junto con todas las otras condiciones. Suponiendo que $Ni = 10$ % en peso, entonces esta fórmula da que $Al = 2,5 \pm 0,5$ % en peso, es decir, en el intervalo 2 a 3 % en peso. Sin embargo, también es la condición de que la cantidad de Al es 1,75-3 % en peso. Esta última condición se debe interpretar en la presente divulgación tal que si la primera fórmula da una cantidad de Al que es 3 % en peso o

superior, entonces se debe usar 3 % en peso de Al. Si la primera fórmula da una cantidad de Al que es 1,75 % en peso o inferior, entonces se debe usar 1,75 % en peso de Al. Así, la fórmula da una condición adicional que se deben aplicar junto con las otras condiciones referente a las cantidades de Al y Ni. Se deben aplicar ambas condiciones. Suponiendo que Ni = 9 % en peso, entonces esta fórmula da que Al = $2,25 \pm 0,5$ % en peso. Sin embargo, también es la condición de que la cantidad de Al sea 1,75-3 % en peso. Estas condiciones juntas dan que el Al debe estar entre 1,75 y 2,75 % en peso.

Cromo (Cr) 10,5-13 % en peso es uno de los elementos de aleación básicos de un acero inoxidable y un elemento que proporcionará resistencia a la corrosión al acero formando una capa protectora de óxido de cromo sobre la superficie. El acero inoxidable de endurecimiento por precipitación como se define anteriormente en este documento o en lo sucesivo comprende al menos 10,5 % en peso para lograr una capa de óxido de Cr y/o una pasivación de la superficie del acero en aire o agua, obteniéndose así la resistencia a la corrosión básica. Sin embargo, si el Cr está presente en una cantidad excesiva, se puede disminuir la tenacidad al impacto y se pueden formar carburos de cromo con el endurecimiento. La formación de carburos de cromo reducirá las propiedades mecánicas del acero inoxidable martensítico. Un aumento del contenido de Cr por encima del nivel de pasivación de la superficie de acero solo tendrá efectos débiles sobre la resistencia a la corrosión del acero inoxidable martensítico. El contenido de Cr se ajusta, por tanto, para ser como máximo 13 % en peso. En una realización alternativa, que no es parte de la presente invención, se deja que el contenido de Cr sea como máximo 15 % en peso. Sin embargo, una alta cantidad de Cr aumentará la cantidad de una fase austenítica en el material y esto se debe evitar debido a que el acero será entonces demasiado blando. Así, no se desea una alta cantidad de Cr para muchas aplicaciones.

Vanadio (V): 0,25-1,5 % en peso. El V es un elemento de aleación que tiene una alta afinidad por C y N. El V es un elemento de endurecimiento por precipitación y se considera un elemento de micro-aleación en el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación y se puede usar para el refinado de grano. El refinado de grano se refiere a un método de control del tamaño de granos a altas temperaturas introduciendo pequeños precipitados en la microestructura, que restringirán la movilidad de los límites de granos y así reducirán el crecimiento de granos de austenita durante el maquinado en caliente o el tratamiento térmico. Se conoce que un pequeño tamaño de granos de austenita mejora las propiedades mecánicas de la microestructura martensítica formada tras el endurecimiento. El acero comprende un segundo tipo de precipitaciones que comprenden carburos de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Cr, Mo y V. Estas precipitaciones junto con el primer tipo de precipitaciones que comprenden Al y Ni dan propiedades mecánicas mejoradas.

Cobalto (Co): 0-0,03 % en peso. En una realización, la cantidad de Co inferior a 0,03 % en peso. En una realización, la cantidad de Co inferior a 0,02 % en peso. En otra realización, la cantidad de Co es inferior a 0,01 % en peso. Se ha propuesto que el cobalto debe ser etiquetado como la categoría carcinogénica 1B H350 con un límite de concentración específica (SCL) de 0,01 % en peso, es decir, un contenido de cobalto superior a 0,01 % en peso podría ser potencialmente perjudicial. Se desea un bajo contenido de cobalto y en otra realización más la cantidad de Co es inferior a 0,005 % en peso. En una realización existe un límite inferior de Co de 0,0001 % en peso. Es una ventaja de la invención que es posible tener una cantidad de cobalto muy baja, mientras se mantengan las propiedades deseadas. La cantidad de cobalto es o se puede hacer al menos tan baja que el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se pueda denominar libre de cobalto. La baja cantidad de cobalto no da propiedades alteradas en otros aspectos, tales como propiedades mecánicas o resistencia a altas temperaturas.

Manganeso (Mn): 0-0,5 % en peso. El Mn es un elemento de aleación estabilizante de fase de austenita. Sin embargo, si el contenido de Mn es excesivo, la cantidad de fase de austenita retenida puede llegar a ser demasiado grande y se pueden reducir diversas propiedades mecánicas, así como la dureza y la resistencia a la corrosión. Por tanto, un contenido demasiado alto de Mn reducirá las propiedades de maquinado en caliente y también alterará la calidad superficial. En una realización, el Mn es 0 - 0,3 % en peso. En una realización, el límite inferior de Mn es 0,001 % en peso. Las concentraciones mencionadas de Mn no afectan adversamente las propiedades del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación a un grado perceptible. El Mn es un elemento común en el acero en bajas concentraciones. Con respecto al Mn, el experto debe considerar que afecta la cantidad total de Ni_{eq} y el experto entonces puede tener que adaptar la concentración de otros equivalentes de níquel. Lo mismo se aplica a todos los otros equivalentes de níquel.

Silicio (Si): 0-0,3 % en peso. El Si es un fuerte elemento de aleación estabilizante de fase de ferrita y, por tanto, su contenido también dependerá de las cantidades de los otros elementos formadores de ferrita, tales como Cr y Mo. El Si se usa principalmente como agente desoxidante durante el refinado del fundido. Si el contenido de Si es excesivo, se puede formar fase de ferrita, así como precipitados intermetálicos, en la microestructura, que reducirá diversas propiedades mecánicas. Por consiguiente, se establece que el contenido de Si es como máx. 0,3 % en peso. En una realización, la cantidad de Si es 0-0,15 % en peso. En una realización, el límite inferior de Si es 0,001 % en peso.

Opcionalmente se pueden añadir pequeñas cantidades de otros elementos de aleación al acero inoxidable martensítico como se define anteriormente en este documento o en lo sucesivo para mejorar, por ejemplo, la maquinabilidad o las propiedades de maquinado en caliente, tales como la ductilidad en caliente. Ejemplos, pero no limitantes, de dichos elementos son Ca, Mg, B, Pb y Ce. Las cantidades de uno o más de estos elementos son de máx. 0,05 % en peso.

Cuando se usan los términos "máx" o "inferior o igual a", el experto conoce que el límite inferior del intervalo es 0 % en peso, a menos que se establezca específicamente otro número.

5 El resto de los elementos del acero inoxidable martensítico como se define anteriormente en este documento o en lo sucesivo es hierro (Fe) y normalmente impurezas que ocurren. Los ejemplos de impurezas son elementos y compuestos que no han sido añadidos a propósito, pero no pueden ser completamente evitados ya que normalmente ocurren como impurezas en, por ejemplo, el material de partida o los elementos de aleación adicionales usados para la fabricación del acero inoxidable martensítico.

10 El término "elementos de impureza" se usa para incluir, además de hierro en el resto de la aleación, pequeñas cantidades de impurezas y elementos triviales, que en carácter y/o cantidad no afectan adversamente los ventajosos aspectos de la aleación de acero inoxidable de endurecimiento por precipitación. La masa de la aleación puede contener ciertos niveles normales de impurezas, ejemplos incluyen pero no se limitan a hasta aproximadamente 15 30 ppm de cada uno de nitrógeno, oxígeno y azufre.

El acero comprende una fase martensítica con la parte restante constituida de principalmente fase austenítica. Se desea la fase martensítica, de otro modo el acero será demasiado blando.

20 La composición de acero de endurecimiento por precipitación está además dentro de un área formada en un diagrama de Schaeffler. El área se define por $11 \leq Cr_{eq} \leq 15,4$ y $10,5 \leq Ni_{eq} \leq 15$ en % en peso. $Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5*Si + 0,5*Nb$ en % en peso está sobre el eje x. $Ni_{eq} = Ni + 30*C + 0,5*Mn$ en % en peso está sobre el eje y.

25 Se entiende que las cantidades para los elementos tales como Ni, C y los elementos tales como Cr y Mo no son libremente ajustables dentro de los intervalos, sino que se tienen que adaptar el diagrama de Schaeffler, puesto que, por ejemplo, el C es un equivalente de Ni y el Mo es un equivalente de Cr.

30 Se tiene que combinar un contenido de 0,05-0,3 % en peso C y 9-10 % en peso de Ni con la condición adicional de que el Ni_{eq} está dentro del intervalo 10,5-15. 0,05 % en peso de C y 9 % en peso de Ni da un Ni_{eq} de 10,5. 0,05 % en peso de C y 10 % en peso de Ni da un Ni_{eq} de 11,5. Se tienen que cumplir todas las condiciones de la última frase.

35 Similar para un contenido de 10,5-13 % en peso de Cr y 0,5-1,5 % en peso de Mo, se tiene que combinar con la condición adicional de que Cr_{eq} está en el intervalo 11-15,4. Se tienen que aplicar todas las condiciones de la última frase. Puede ser el caso que no se pueda alcanzar el límite superior de Cr_{eq} 15,4, pero esto es como estaba previsto.

40 En una realización, el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación comprende un primer tipo de precipitaciones que comprenden Al y Ni y un segundo tipo de precipitaciones que comprende carburos de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Cr, Mo y V. Los dos tipos de precipitaciones dan propiedades mecánicas mejoradas.

45 En un segundo aspecto se proporciona un método de fabricación de una parte del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación como se ha descrito anteriormente en donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se reviene a 510-530 °C durante 1-8 horas para obtener precipitados que comprenden Ni y Al. Esto da las precipitaciones que comprenden Al y Ni. En una realización, el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se reviene a 520 °C. En otra realización, el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se reviene a $520 \text{ °C} \pm 2\%$. En una realización, el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se reviene durante 1-8 horas. En una realización, el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se reviene durante 6-8 horas. En otra realización más, el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se reviene a 6 horas \pm 50 0,5 horas.

55 En una realización, el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se mecaniza antes del revenido. Esto tiene la ventaja de que el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación tiene menor resistencia antes del revenido en comparación con después del revenido y así es más fácil de mecanizar antes del revenido en comparación con después del revenido. Para un acero que tiene esencialmente el mismo contenido, excepto por Al, prácticamente no existe aumento en la dureza, mientras que para un acero según la invención ocurre un aumento en la dureza. El aumento en la dureza se atribuye a la formación de precipitados que comprenden Ni y Al. El acero con cualquier elemento de endurecimiento secundario o adición de Ni-Al ha limitado la dureza después del revenido.

60 En una realización, el tratamiento en disolución se lleva a cabo antes del revenido. En una realización, el tratamiento en disolución se lleva a cabo en el intervalo de temperatura 900-1000 °C durante 0,2-3 h. La composición se debe elegir de manera que sea posible un tratamiento en disolución en el campo de la fase austenítica. Cr, Al y Mo estabilizan la ferrita, mientras que Mn y Ni estabilizan la austenita.

65 En un tercer aspecto se proporciona el uso de la como se ha descrito anteriormente para aplicaciones donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se somete a una temperatura durante uso desde 250 hasta

5 300 °C. En una realización alternativa se proporciona el uso del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación descrito anteriormente para aplicaciones donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se somete a una temperatura durante el uso desde 300 hasta 500 °C. En otra realización más se proporciona el uso del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación como se ha descrito anteriormente para aplicaciones donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se somete a una temperatura durante el uso desde 250-500 °C. En una realización adicional se proporciona el uso del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación como se ha descrito anteriormente para aplicaciones donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se somete a una temperatura durante el uso desde 250-450 °C.

10 El proceso de endurecimiento por precipitación puede ir seguido por tratamiento en disolución, o solucionizado, que es la primera etapa en el proceso de endurecimiento por precipitación donde la aleación se calienta por encima de la temperatura solidus hasta que se produce una disolución sólida homogénea.

15 La nitruración es un proceso de tratamiento térmico que difunde nitrógeno en la superficie de un metal para crear una superficie de cementación. El contenido de Cr, Mo y Al hace adecuado el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación para la nitruración. La nitruración se usa adecuadamente para la mejora adicional de las propiedades mecánicas. En una realización, se lleva a cabo la nitruración del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación.

20 Todas las realizaciones alternativas descritas anteriormente o partes de una realización pueden ser libremente combinadas sin apartarse de la idea inventiva en tanto que la combinación no sea contradictoria.

25 Otras características y usos de la invención y sus ventajas asociadas serán evidentes por un experto en la técnica tras la lectura de la descripción y los ejemplos.

Se debe entender que la presente invención no se limita a las realizaciones particulares mostradas aquí. Las realizaciones se proporcionan para fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención, puesto que el alcance de la presente invención solo está limitado por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

30 **Ejemplos**

Se realizó una simulación usando el software ThermoCalc de un acero según la invención con 12 % en peso de Cr, 2 % en peso de Al, 0,7 % en peso de Mo, 0,5 % en peso de V y 9 % en peso de Ni. Los compuestos restantes según la reivindicación 1 estuvieron dentro de los límites de la invención y la cantidad de C varió como se muestra en el eje x en la Fig. 2. Se desea estar en el área de FCC.

35

Se fabricó un acero con la siguiente especificación en % en peso:

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	Al
0,15	0,3	0,3	12,2	0,7	0,5	9,2	2

40 Los cálculos muestran que el acero comprende aproximadamente 90 % en peso de una fase martensítica.

Se midió la dureza después del revenido a 520 °C en un medidor de dureza automático KB30S. El resultado se muestra en la Fig. 3a. Además, también se midió la segregación de elementos clave y el resultado se muestra en la Fig. 3b. El resultado es excelente en comparación con otros aceros comparativos.

45 Se realizaron ensayos de corrosión para este acero y varios otros aceros. El ensayo se realizó según ASTM G150 usando NaCl 0,01 M y barrido de potencial a 10-20 mV/min y se midió a qué tensión se genera una corriente de 100 microA/cm². Los resultados se muestran en la Fig. 4.

REIVINDICACIONES

1. Un acero inoxidable de endurecimiento por precipitación, comprendiendo dicho acero inoxidable en % en peso:

- 5 C: 0,05-0,30 % en peso
- Ni: 9-10 % en peso
- Mo: 0,5-1,5 % en peso
- Al: 1,75-3 % en peso
- Cr: 10,5-13 % en peso
- 10 V: 0,25-1,5 % en peso
- Co: 0-0,03 % en peso
- Mn: 0-0,5 % en peso
- Si: 0-0,3 % en peso

15 uno o más elementos de aleación opcionales en una cantidad de máximo 0,05 % en peso, en donde las impurezas de nitrógeno, oxígeno y azufre están limitadas a 30 ppm cada una en la masa, la parte restante hasta 100 % en peso es Fe y elementos de impureza, en donde el acero comprende superior o igual a 80 % en peso, preferentemente superior o igual a 90 % en peso de una fase martensítica, con la parte restante constituida principalmente de una fase austenítica, en donde la composición de dicho acero inoxidable está dentro de un área formada en un diagrama de Schaeffler, diagrama que se basa en las siguientes ecuaciones:

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5*Si + 0,5*Nb \text{ en \% en peso en el eje x}$$

$$Ni_{eq} = Ni + 30*C + 0,5*Mn \text{ en \% en peso en el eje y}$$

25 en donde el área en el diagrama de Schaeffler se define por $11 \leq Cr_{eq} \leq 15,4$ y $10,5 \leq Ni_{eq} \leq 15$ en % en peso, con la condición adicional de que las cantidades de Al y Ni también cumplan una fórmula $Al = (Ni/4) \pm 0,5$ en % en peso, y con la condición de que la cantidad de Al sea 1,75 % en peso si la fórmula da como resultado una cantidad de Al inferior a 1,75 % en peso y que la cantidad de Al sea 3 % en peso si la fórmula da como resultado una cantidad de Al que supera 3 % en peso.

2. El acero inoxidable de endurecimiento por precipitación según la reivindicación 1, en donde la cantidad de Co inferior a 0,01 % en peso.

35 3. El acero inoxidable de endurecimiento por precipitación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación comprende un primer tipo de precipitaciones que comprenden Al y Ni y un segundo tipo de precipitaciones que comprenden carburos de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Cr, Mo y V.

40 4. El acero inoxidable de endurecimiento por precipitación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el límite de fatiga según ASTM 468-90 a 250 °C es superior a 700 MPa

45 5. El acero inoxidable de endurecimiento por precipitación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación está nitrurado.

6. Un método de fabricación de una pieza del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se reviene a 510-530 °C durante 1-8 horas para obtener precipitados que comprenden Ni y Al.

50 7. El método según la reivindicación 6, en donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se reviene durante 6-8 horas.

8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 6-7, en donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se maquina antes del revenido.

55 9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 6-8, en donde el tratamiento en disolución se lleva a cabo antes del revenido.

60 10. El método según la reivindicación 9, en donde el tratamiento en disolución se lleva a cabo en el intervalo de temperatura 900-1000 °C durante 0,2-3 h.

11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 6-10, en donde el nitrurado se lleva a cabo.

65 12. Uso del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 para aplicaciones donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se somete a una temperatura durante uso desde 250 hasta 500 °C.

13. Uso del acero inoxidable de endurecimiento por precipitación según la reivindicación 12 para aplicaciones donde el acero inoxidable de endurecimiento por precipitación se somete a una temperatura durante uso desde 250 hasta 300 °C.

5

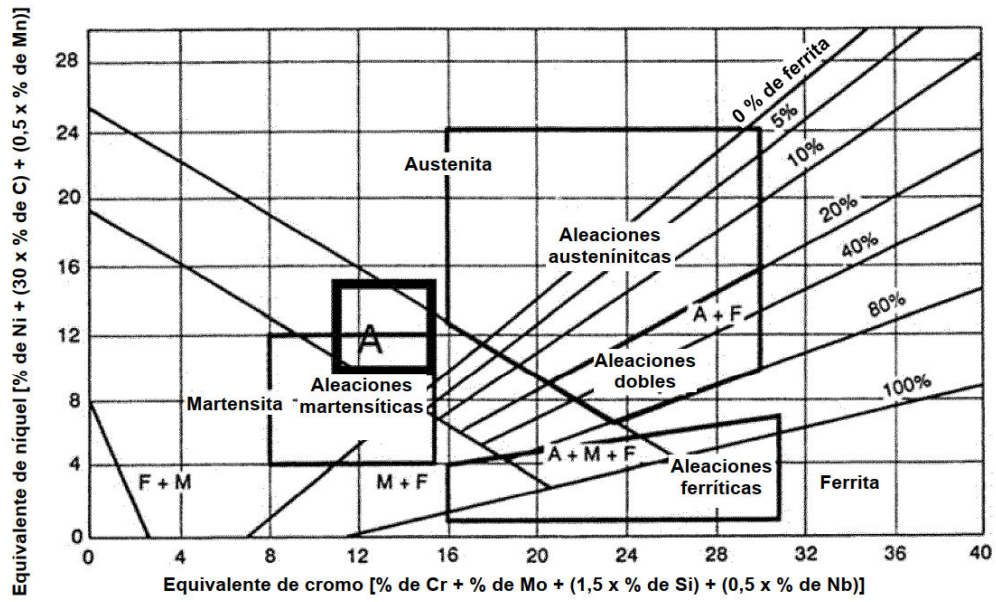


Fig. 1

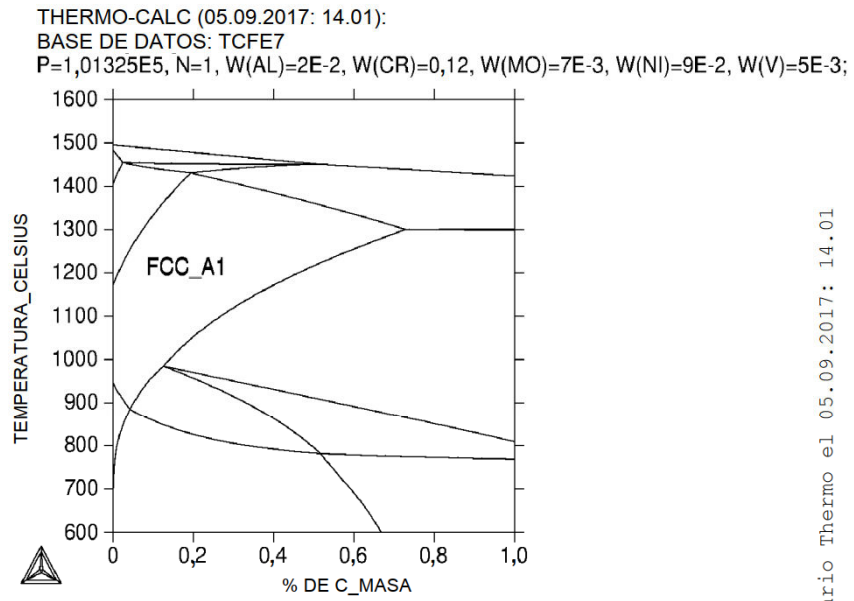
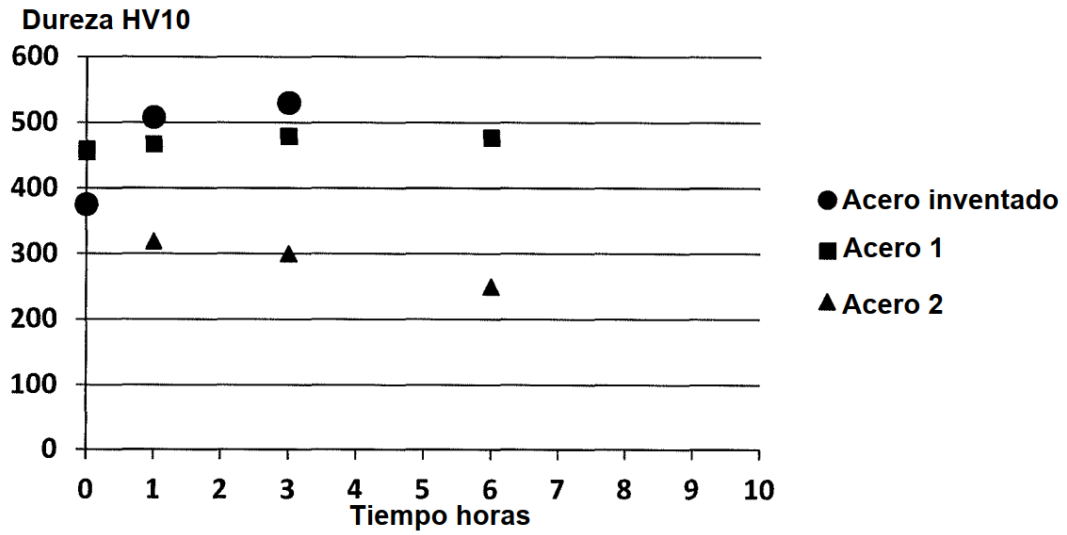


Fig. 2

salida por usuario Thermo el 05.09.2017: 14.01

**Dureza después del revenido a 520 °C
Medido en medidor de dureza automático KB30S**



	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	Al
Acero inventado	0,15	0,3	0,3	12,2	0,7	0,5	9,2	2
Acero 1	0,2	0,1	0,3	5	0,7	0,5	0,1	0,025
Acero 2	0,2	0,1	1	1	0,05	0,05	0,1	0,025

Fig 3a

Segregación de elementos clave
Análisis por SEM EDX

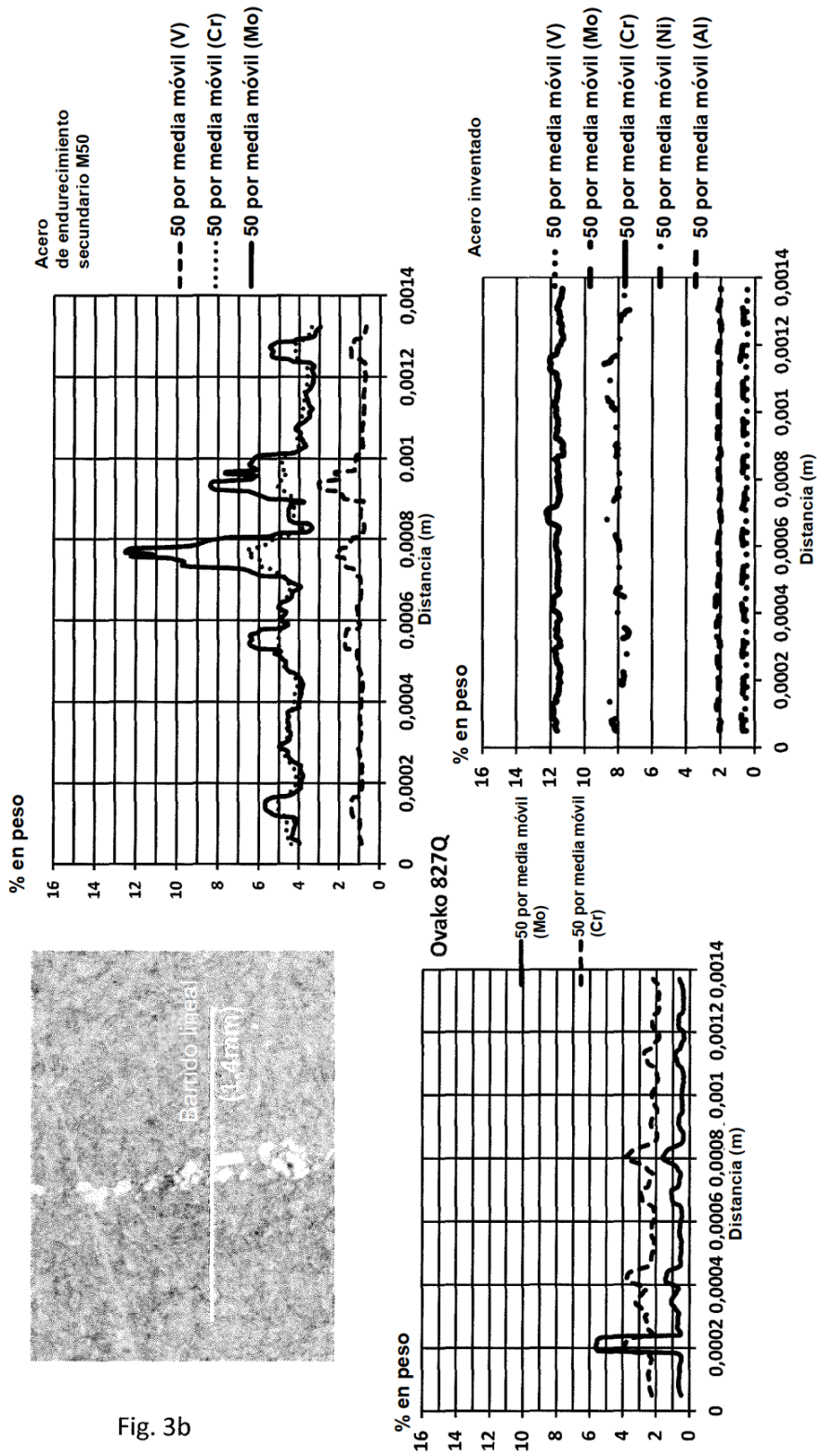


Fig. 3b

