

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 755**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C22C 38/44 | (2006.01) |
| C22C 38/06 | (2006.01) |
| C22C 38/02 | (2006.01) |
| C22C 38/04 | (2006.01) |
| C22C 38/00 | (2006.01) |
| B22F 9/08 | (2006.01) |
| C22C 33/02 | (2006.01) |
| C22C 33/04 | (2006.01) |
| B22F 1/00 | (2006.01) |
| C23C 4/067 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2017 PCT/SE2017/050604**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2017 WO17217913**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2017 E 17813692 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3472365**

54 Título: **Acero adecuado para herramientas de moldeo de plástico**

30 Prioridad:

16.06.2016 SE 1650850

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

28.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARAMCHEDU, VENKATA SESHENDRA;
MEDVEDEVA, ANNA;
OIKONOMOU, CHRISTOS;
SPARREVOHN VANG, JESPER ERIK JOACHIM y
DAMM, PETTER**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro María

ES 2 775 755 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 adecuado para herramientas de moldeo de plástico

5 Campo técnico

La invención se refiere a un acero. En particular, la invención se refiere a un acero de endurecimiento por precipitación adecuado para la fabricación de herramientas de moldeo de plástico.

10 Antecedentes de la invención

Los aceros inoxidables de endurecimiento por precipitación abarcan 17-7PH, 17-4 PH, 15-5 PH, PH 15-7Mo, PH 14-8Mo y PH 13-8Mo. El último acero también se denomina 1.4534, X3CrNiMoAl13-8-2 y S13800. La composición química de PH 13-8 Mo es (en % en peso): C: ≤ 0,05, Si: ≤ 0,1, Mn: ≤ 0,1, P: ≤ 0,01, S: ≤ 0,008, Cr: 12,25 - 13,25, Ni: 7,5 - 8,5, Mo: 2,0 - 2,5, N: ≤ 0,01, Ti: ≤ 0,1, Al: 0,8 - 1,35, el resto Fe. Un acero de este tipo se conoce como Böhler N709.

El documento EP 459 547 divulga un acero inoxidable endurecible por precipitación destinado a moldes de conformación de plástico, en el que el contenido de nitrógeno está lo más restringido posible para evitar la formación de nitruros duros, que perjudican la capacidad de pulido.

Los aceros de este tipo se usan comúnmente para piezas que requieren una alta resistencia y una buena tenacidad. Las aplicaciones típicas de estos aceros son piezas de aviones, resortes y moldes para plástico.

Estos aceros a menudo se suministran en un estado de solución tratada y son endurecibles por envejecimiento hasta alcanzar una dureza en el intervalo de 34 - 52 HRC. Las propiedades importantes son una alta resistencia y resistencia a la corrosión, así como una buena capacidad de pulido. Además de esto, los aceros para moldes de plástico también deben tener una buena maquinabilidad y buenas propiedades de soldadura, de modo que los aceros se puedan soldar sin precalentamiento ni postcalentamiento.

Un polvo de acero inoxidable endurecido por precipitación se divulga en el documento WO 2015/137507 A1.

Divulgación de la invención

La presente invención se refiere a una composición alternativa a una aleación del tipo PH 13-8Mo.

El objeto de la presente invención es proporcionar un acero que tenga un perfil de propiedades mejorado y que sea adecuado para el moldeo de plástico. En particular, la presente invención tiene como objetivo proporcionar un acero para moldeo de endurecimiento por precipitación que tenga una alta resistencia y tenacidad, así como una alta limpieza, una buena capacidad de pulido y propiedades uniformes también en grandes dimensiones. Además de esto, la invención tiene como objetivo proporcionar el acero en forma de polvo, en particular, pero sin limitarse a, polvo de acero adecuado para la fabricación aditiva (AM, por sus siglas en inglés).

Un objeto adicional es proporcionar un acero, que pueda usarse para obtener artículos que tengan una vida útil prolongada.

Los objetos anteriores, así como las ventajas adicionales se logran en una medida significativa al proporcionar un acero tal como se define en las reivindicaciones de aleación. Una dureza alta y uniforme en combinación con una alta tenacidad dan como resultado un acero con buena resistencia a las hendiduras y un riesgo mínimo de fallos inesperados, lo que lleva a un molde más seguro y una vida útil más larga de la herramienta. Los presentes inventores han descubierto que es posible obtener una buena capacidad de pulido del acero, siempre que el tamaño máximo de los nitruros duros del aluminio se controle para que no sea mayor de 4 µm.

La invención se define en las reivindicaciones.

El objeto general se resuelve proporcionando un acero que consiste, en % en peso (p/p) en:

| | Mín. | Máx. |
|-------|------|------|
| C | 0,02 | 0,04 |
| Si | 0,1 | 0,4 |
| Mn | 0,1 | 0,5 |
| Cr | 11 | 13 |
| Ni | 7,8 | 10 |
| Cr+Ni | 19,5 | 23 |

ES 2 775 755 T3

| | | |
|---------------|--------|-------|
| Mo | 1 | 25 |
| Al | 1,4 | 2,0 |
| N | 0,01 | 0,75 |
| opcionalmente | | |
| Cu | 0,05 | 2,5 |
| B | 0,002 | 2,0 |
| S | 0,01 | 0,25 |
| Nb | | 0,01 |
| Ti | | 2 |
| Zr | | 2 |
| Ta | | 2 |
| Hf | | 2 |
| Y | | 2 |
| Ca | 0,0003 | 0,009 |
| Mg | | 0,01 |
| O | 0,003 | 0,80 |
| REM | | 0,2 |

el resto Fe e impurezas.

Preferiblemente, el acero cumple al menos uno de los siguientes requisitos:

5

| | Mín. | Máx. |
|-------|-------|-------|
| C | 0,025 | 0,035 |
| Si | 0,15 | 0,40 |
| Mn | 0,15 | 0,50 |
| Cr | 11,5 | 12,5 |
| Ni | 8,5 | 10,0 |
| Cr+Ni | 20 | 23 |
| Mo | 1,0 | 2,0 |
| Al | 1,5 | 1,9 |
| N | 0,01 | 0,15 |
| S | 0,01 | 0,03 |

y/o el acero tiene una dureza media en el intervalo de 320-510 HBW_{10/3000}, en donde el acero tiene un espesor de al menos 100 mm y la desviación máxima del valor de dureza Brinell promedio en la dirección del espesor medida de acuerdo con ASTM E10-01 es menos del 10 %, preferiblemente menos del 7 %, menos del 5 %, menos del 3 % o incluso menos del 1 % y en donde la distancia mínima del centro de la indentación desde el borde de la muestra o el borde de otra indentación debe ser al menos dos veces y media el diámetro de la indentación y la distancia máxima no debe ser más de 4 veces el diámetro de la indentación,

10

y/o

el acero tiene una limpieza que cumple los siguientes requisitos máximos con respecto a la microescoria de acuerdo con ASTM E45-97, Procedimiento A:

15

| | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| A | A | B | B | C | C | D | D |
| T | H | T | H | T | H | T | H |
| 1,5 | 1,0 | 1,5 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,5 | 1,0 |

Preferiblemente, el acero tiene una limpieza que cumple los siguientes requisitos máximos:

| | | | | | | | |
|-----|---|-----|-----|---|---|-----|-----|
| A | A | B | B | C | C | D | D |
| T | H | T | H | T | H | T | H |
| 1,0 | 0 | 1,5 | 1,0 | 0 | 0 | 1,5 | 1,0 |

20

El acero puede ser aleado con S para mejorar la maquinabilidad. Sin embargo, no necesita ser aleado con S, en particular cuando es producido por pulvimetalurgia (PM). La composición de acero puede entonces cumplir al menos uno de los siguientes requisitos:

ES 2 775 755 T3

| | Mín. | Máx. |
|-------|------|------|
| N | 0,01 | 0,04 |
| Cu | 0,5 | 2,1 |
| Cr+Ni | 20,5 | 22,0 |
| Mo | 1,2 | 1,6 |
| S | | 0,01 |
| Ti | | 0,01 |
| Zr | | 0,01 |
| Ta | | 0,01 |
| Hf | | 0,01 |
| Y | | 0,01 |

en donde la microestructura puede cumplir al menos uno de los siguientes requisitos:

- 5 la matriz comprende ≥ 75 % en volumen de martensita,
la matriz comprende ≤ 7 % en volumen de ferrita delta,
la matriz comprende 2 - 22 % en volumen de austenita,
la dureza de la matriz es 40 - 56 HRC,
el tamaño de todas las partículas de AlN es $\leq 4 \mu\text{m}$,
- 10 la resistencia al impacto sin muescas es ≥ 200 J,
el límite elástico de compresión $R_{C0,2}$ es 10-30 % más alto que el límite elástico de tracción $R_{p0,2}$.

En una realización particular, el acero cumple los siguientes requisitos:

| | Mín. | Máx. |
|-------|-------|-------|
| C | 0,025 | 0,035 |
| Si | 0,15 | 0,40 |
| Mn | 0,15 | 0,50 |
| Cr | 11,5 | 12,5 |
| Ni | 8,5 | 10,0 |
| Cr+Ni | 20 | 23 |
| Mo | 1,0 | 2,0 |
| Al | 1,5 | 1,9 |
| N | 0,01 | 0,15 |

- 15 en donde la microestructura cumple al menos uno de los siguientes requisitos:

la matriz comprende ≥ 80 % en volumen de martensita,

- 20 la matriz comprende 4 - 20 % en volumen de austenita.

La aleación de acero se puede proporcionar en forma de un polvo prealeado que tiene una composición tal como se muestra anteriormente.

- 25 El polvo prealeado se puede producir por atomización con gas. Se prefiere que al menos el 80 % de las partículas del polvo tengan un tamaño en el intervalo de 5 a 150 μm para que el polvo cumpla al menos uno de los siguientes requisitos.

| | | | |
|--|-------------|-----|-----------|
| Distribución del tamaño del polvo (en μm): | $5 \leq$ | D10 | ≤ 35 |
| | $20 \leq$ | D50 | ≤ 55 |
| | | D90 | ≤ 80 |
| Esfericidad media, SPHT | $\geq 0,85$ | | |
| Relación de aspecto media, b/l | $\geq 0,85$ | | |

- 30 en donde $SPHT = 4\pi A/P^2$, en donde A es el área medida cubierta por una proyección de la partícula y P es el perímetro/circunferencia medido de una proyección de la partícula y la esfericidad (SPHT) se mide con un Camsizer de acuerdo con ISO 9276- 6, y en donde b es el ancho más corto de la proyección de partículas y l es el diámetro más largo.

ES 2 775 755 T3

Incluso es posible que al menos el 90 % de las partículas del polvo tengan un tamaño en el intervalo de 10 a 100 μm y que el polvo cumpla al menos uno de los siguientes requisitos:

| | | | |
|--|-------------|-----|-----------|
| Distribución del tamaño del polvo (en μm): | 10 \leq | D10 | \leq 30 |
| | 25 \leq | D50 | \leq 45 |
| | | D90 | \leq 70 |
| Esfericidad media, SPHT | \geq 0,90 | | |
| Relación de aspecto media, b/l | \geq 0,88 | | |

5 El prealeado descrito anteriormente puede utilizarse para formar un artículo mediante el uso de un procedimiento de fabricación aditiva. El artículo puede cumplir al menos uno de los siguientes requisitos:

10 la matriz comprende \geq 80 % en volumen de martensita,
la matriz comprende \leq 5 % en volumen de ferrita delta,
la matriz comprende 2 - 22 % en volumen de austenita,
la dureza de la matriz es 34-56 HRC,
el tamaño de todas las partículas de AlN es \leq 4 μm ,
el valor de la muesca en V de Charpy perpendicular a la dirección de construcción es \geq 5 J,
15 la resistencia a la tracción R_m perpendicular a la dirección de construcción es \geq 1600 MPa,
el límite elástico $R_{C0,2}$ perpendicular a la dirección de construcción es \geq 1500 MPa,
el límite elástico de compresión $R_{C0,2}$ perpendicular a la dirección de construcción es al menos un 10 % mayor que el límite elástico de tracción $R_{p0,2}$

20 Preferiblemente, el artículo es al menos una pieza de un molde para conformar plástico y dicho artículo puede cumplir opcionalmente al menos uno de los siguientes requisitos:

25 la matriz comprende \geq 85 % en volumen de martensita,
la matriz comprende \leq 2 % en volumen de ferrita delta,
la matriz comprende 4 - 15 % en volumen de austenita,
la dureza de la matriz es 40-50 HRC,
el valor de la muesca en V de Charpy perpendicular a la dirección de construcción es \geq 10 J.

30 La invención también se dirige al uso del polvo prealeado de la invención para fabricar un objeto sólido mediante el uso de cualquiera de los procedimientos de prensado isostático en caliente, extrusión de polvo y fabricación aditiva o para proporcionar una capa superficial sobre un sustrato por pulverización térmica, revestimiento con láser, pulverización en frío o soldadura de recubrimiento.

Descripción detallada

35 A continuación, se explica brevemente la importancia de los elementos separados y su interacción entre sí, así como las limitaciones de los ingredientes químicos de la aleación reivindicada. Todos los porcentajes para la composición química del acero se dan en % en peso (p/p) a lo largo de la descripción. La cantidad de fases duras se da en % en volumen (% vol.). Los límites superior e inferior de los elementos individuales se pueden combinar libremente dentro de los límites establecidos en las reivindicaciones.

40 **Carbono (0,02 - 0,04 %)**

45 El carbono resulta eficaz para mejorar la resistencia y la dureza del acero. Sin embargo, si el contenido es demasiado alto, el acero puede ser difícil de mecanizar después del enfriamiento tras el trabajo en caliente. El C debe estar presente en un contenido mínimo de 0,02 %, preferiblemente al menos 0,025 %. El límite superior para el carbono es 0,04 %, preferiblemente 0,035 %. El contenido nominal es 0,030 %.

Silicio (0,1 - 0,4 %)

50 El silicio se usa para la desoxidación. El Si es también un fuerte formador de ferrita. Por lo tanto, el Si está limitado al 0,4 %. El límite superior puede ser 0,40, 0,35, 0,34, 0,33, 0,32, 0,31, 0,30, 0,29 o 0,28 %. El límite inferior puede ser 0,12, 0,14, 0,16, 0,18 o 0,20 %. Los intervalos preferidos son 0,15 - 0,40 % y 0,20 - 0,35 %.

Manganeso (0,1 - 0,5 %)

55 El manganeso contribuye a mejorar la templabilidad del acero. Si el contenido es demasiado bajo, entonces la templabilidad puede ser demasiado baja. A contenidos de azufre más altos, el manganeso evita la fragilidad al rojo en el acero. Por lo tanto, el manganeso debe estar presente en un contenido mínimo de 0,10 %, preferiblemente al menos 0,15, 0,20, 0,25 o 0,30 %. El acero deberá contener un máximo de 0,5 % de Mn, preferiblemente un máximo de 0,45, 0,40 o 0,35 %. Un intervalo preferido es 0,20-0,40 %.

60

Cromo (11-13 %)

5 El cromo debe estar presente en un contenido de al menos 11 % para hacer que el acero sea inoxidable y para proporcionar una buena templabilidad en secciones transversales más grandes durante el tratamiento térmico. Sin embargo, altas cantidades de Cr pueden conducir a la formación de ferrita a alta temperatura, lo que reduce la trabajabilidad en caliente. El límite inferior puede ser 11,2, 11,4, 11,6 o 11,8 %. El límite superior de Cr es 13 % y la cantidad de Cr puede ser limitada a 12,8, 12,6, 12,4 o 12,2 %. Un intervalo preferido es 11,5 - 12,5 %.

Níquel (7,8 – 10 %)

10 El níquel es un estabilizador de austenita que suprime la formación de ferrita delta. El níquel le da al acero una buena templabilidad y tenacidad. El níquel también es beneficioso para la maquinabilidad y capacidad de pulido del acero. El níquel es esencial para el endurecimiento por precipitación, ya que junto con Al forman diminutas partículas intermetálicas de NiAl durante el envejecimiento. Sin embargo, el exceso de adiciones de Ni puede dar como resultado una cantidad demasiado alta de austenita retenida. Por lo tanto, el límite inferior puede ser 7,8, 8,0, 8,2, 8,4, 8,6, 8,8, 9,0 o 9,1 %. El límite superior puede ser 10,0, 9,8, 9,6 o 9,4 %. Un intervalo preferido es 8,5 - 10 o 9,0 - 9,5 %.

Cromo + Níquel (19,5 - 23 %)

20 Para obtener una resistencia y tenacidad optimizadas, es deseable que el contenido total de Cr y Ni sea del 19,5 al 23 %. La cantidad más baja puede ser 19,5, 20,0, 20,5, 20,6, 20,7, 20,8 o 20,9 %. El límite superior puede ser 22,8, 22,7, 22,6, 22,5, 22,4, 22,3, 22,2, 22,1, 22,0, 21,9, 21,8, 21,7, 21,6, 21,5, 21,4 o 21,3 %. Un intervalo preferido es 20,5 - 22,0 %, preferiblemente 20,5 - 22,0, y más preferiblemente 20,8 - 21,7 %.

Molibdeno (1 - 25 %)

25 Se sabe que el Mo en solución sólida tiene un efecto muy favorable sobre la templabilidad. El molibdeno es un fuerte elemento formador de carburo y también un fuerte formador de ferrita. Una cantidad controlada de Mo en la matriz contrarresta la formación de austenita revertida durante el envejecimiento. Por esta razón, la cantidad de Mo debe ser 1 - 2 %. El límite inferior puede ser 1,1, 1,2, 1,3 o 1,4 %. El límite superior puede ser 1,9, 1,8, 1,7, 1,6 o 1,5 %.

30 El molibdeno también se puede usar en mayores cantidades en combinación con boro para obtener la cantidad deseada de boruros duros del tipo $M_2M'B_2$, donde M y M' representan metales. En el presente caso, M es Mo y M' es Fe. Sin embargo, el boruro puede contener cantidades menores de otros elementos como Cr y Ni. Sin embargo, en lo sucesivo, el boruro se denominará simplemente Mo_2FeB_2 .

35 El contenido máximo de molibdeno es, por lo tanto, del 25 %. Sin embargo, cuando se usan altos contenidos de Mo para formar boruros, entonces los contenidos de Mo y B deben equilibrarse de modo que el contenido de Mo en solución sólida en la matriz permanezca en el intervalo de 1 - 2 %.

Aluminio (1,4 - 2,0 %)

40 El aluminio se usa para el endurecimiento por precipitación en combinación con Ni. El límite superior está restringido a 2,0 % para evitar la formación de demasiada ferrita delta. El límite superior puede ser 1,95, 1,90, 1,85, 1,80 o 1,75%. El límite inferior puede ser 1,45, 1,50, 1,55, 1,60 o 1,65 %.

Nitrógeno (0,01 - 0,75 %)

45 El nitrógeno es un formador de austenita fuerte y también un formador de nitruro fuerte. El N puede usarse en una cantidad de hasta el 0,75 % en aleaciones reforzadas por dispersión de nitruro (NDS, por sus siglas en inglés). Las aleaciones NDS se pueden producir básicamente con las mismas técnicas que las aleaciones ODS.

50 Sin embargo, para aplicaciones que no son de NDS, el contenido de nitrógeno puede restringirse al 0,15 %.

55 Los inventores de la presente invención han descubierto, de manera sorprendente, que se puede agregar nitrógeno deliberadamente al acero sin perjudicar la capacidad de pulido, siempre que el tamaño de al menos 80 % en volumen de partículas de AlN presentes en la matriz esté limitado a no más de 4 μ m. Preferiblemente, dicho tamaño puede restringirse a 3 μ m, 2 μ m o incluso 1 μ m. El pequeño tamaño de los nitruros también da como resultado un efecto de refinación de grano. El límite inferior para N puede ser 0,011, 0,012, 0,013, 0,014, 0,015, 0,016, 0,017, 0,018, 0,019 o 0,02 %. El límite superior puede ser 0,14, 0,12, 1,10, 0,08, 0,06, 0,05, 0,04 o 0,03 %. Sin embargo, si el material está en forma de polvo y está destinado a la fabricación de moldes o matrices mediante el uso de AM, entonces se debe considerar que un contenido de nitrógeno demasiado alto puede dar como resultado una cantidad demasiado alta de austenita retenida. En consecuencia, para aplicaciones donde la cantidad de austenita en la estructura deba estar limitada, entonces el límite superior de nitrógeno se puede establecer en 0,040, 0,035, 0,030, 0,025 o 0,020 %.

Cobre (0,05 - 2,5 %)

5 El Cu es un elemento opcional, que puede contribuir a aumentar la dureza y la resistencia a la corrosión del acero. La fase ϵ -Cu formada durante el envejecimiento no solo refuerza el acero mediante el endurecimiento por precipitación, sino que también afecta la cinética de precipitación de las fases intermetálicas. Además de esto, parece que las adiciones de Cu provocan un crecimiento más lento de la fase intermetálica (NiAl) a temperaturas de trabajo más altas. El límite superior para Cu puede ser 2,3, 2,1, 1,9, 1,7, 1,5, 1,3, 1,1, 0,9, 0,7, 0,5, 0,3 o incluso 0,2 %.

10 El límite inferior para Cu puede ser 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 o 0,9 %.

Sin embargo, no es posible extraer el cobre del acero una vez que se ha agregado. Esto hace que el manejo de la chatarra sea más difícil. Por esta razón, el cobre es un elemento opcional y no necesita ser agregado. El contenido máximo de impurezas permitido puede ser 0,2, 0,15 o 0,10 %.

Boro (0,002 - 2,0 %)

15 El boro es un elemento opcional que se puede usar en pequeñas cantidades para aumentar la templabilidad y mejorar la trabajabilidad en caliente del acero inoxidable. El límite superior puede establecerse en 0,007, 0,006, 0,005 o 0,004 %.

20 El boro también se puede usar en cantidades más altas como elemento de formación de fase dura. El B entonces debe ser al menos 0,2 % para proporcionar la cantidad mínima de 3 % de fase dura Mo_2FeB_2 . La cantidad de B está limitada al 2,0 % por no hacer que la aleación sea demasiado frágil. El límite inferior se puede establecer en 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 o 1,5 %.

25 El límite superior se puede establecer en 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8 o 1,9 %.

Azufre (0,01 - 0,25 %)

30 Se puede agregar S opcionalmente para mejorar la maquinabilidad del acero. Si se usa S para este propósito, entonces S se agrega deliberadamente al acero en una cantidad de 0,01 - 0,25 %. A mayores contenidos de azufre existe el riesgo de fragilidad al rojo. Además, los altos contenidos de azufre pueden tener un efecto negativo en las propiedades de fatiga y en la capacidad de pulido del acero. Por lo tanto, el límite superior será del 0,25 %, preferiblemente del 0,1 %, y más preferiblemente del 0,03 %. Un intervalo preferido es 0,015 - 0,030 %.

35 Sin embargo, si no se agrega deliberadamente, entonces la cantidad de S se limita al contenido de impurezas tal como se establece a continuación.

Niobio ($\leq 0,01$ %)

40 Nb es un formador de carburo y nitruro fuerte. Por lo tanto, el contenido de estos elementos debe limitarse para evitar la formación de carburos y nitruros no deseados. La cantidad máxima de Nb es, por lo tanto, 0,01 %. Nb está preferiblemente limitado al 0,005 %.

Ti, Zr, Ta, Hf e Y (≤ 2 %)

45 Estos elementos pueden formar compuestos con C, B, N y/u O. Pueden usarse para producir una aleación reforzada por dispersión de óxido (ODS, por sus siglas en inglés) o una aleación reforzada por dispersión de nitruro (NDS). El límite superior es entonces del 2 % para cada uno de estos elementos. El límite superior puede ser 1,5, 1,0, 0,5 o 0,3 %.

50 Sin embargo, si estos elementos no se agregan deliberadamente para hacer una aleación ODS, entonces el límite superior puede ser 0,1, 0,05, 0,01 o 0,005 %.

Ca, Mg, O y REM (metales de tierras raras)

55 Estos elementos pueden agregarse opcionalmente al acero en las cantidades reivindicadas por diferentes razones. Estos elementos se usan comúnmente para modificar la inclusión no metálica y/o para mejorar aún más la maquinabilidad, la trabajabilidad en caliente y/o la soldabilidad del acero. El contenido de oxígeno se limita entonces preferiblemente a 0,03. Sin embargo, si se usa oxígeno para formar una aleación reforzada por dispersión de óxido (ODS), entonces el límite superior puede ser tan alto como 0,80 %.

60 El óxido puede mezclarse con un polvo o formarse *in situ*, por ejemplo, por atomización de gas, en particular mediante el uso de Síntesis de Reacción por Atomización de Gas (GARS, por sus siglas en inglés) o durante un procedimiento de Fabricación Aditiva (AM), en particular a través de la reacción atmosférica en la Deposición de Metal Líquido (LMD, por sus siglas en inglés).

Elementos de impureza

65 Las principales impurezas son P, S y O, que pueden tener un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas del acero. Por lo tanto, el P puede limitarse a 0,05, 0,04, 0,03, 0,02 o 0,01 %. Si no se agrega azufre deliberadamente,

entonces el contenido de impurezas de S puede limitarse a 0,05, 0,04, 0,003, 0,001, 0,0008, 0,0005 o incluso 0,0001 %.

5 Las aleaciones de la presente invención se pueden producir por cualquier procedimiento adecuado. Los ejemplos no limitantes de procedimientos adecuados incluyen:

- a) Metalurgia de fusión convencional seguida de fundición y trabajo en caliente.
- b) Pulvimetalurgia (PM).

10 Los polvos de PM se pueden producir por atomización convencional con gas o agua de acero prealeado. Los polvos se pueden usar para pulverización térmica, soldadura de recubrimiento, fabricación aditiva (AM) o moldeo por inyección de metal (MIM).

15 Sin embargo, si el polvo se va a usar para AM, entonces la atomización con gas es el procedimiento de atomización preferido, porque es importante usar una técnica que produzca partículas de polvo que tengan un alto grado de redondez y una baja cantidad de satélites. En particular, el procedimiento de atomización con gas en acoplamiento cerrado puede usarse para este propósito.

20 Los polvos producidos por PM pueden consolidarse por prensado isostático en caliente (HIP, por sus siglas en inglés) y/o por extrusión. Los materiales se pueden usar como compactados o después de un trabajo en caliente posterior.

25 El tamaño máximo de las partículas de polvo normalmente debería limitarse a 500 μm y, dependiendo del uso previsto, pueden usarse fracciones de polvo específicas. Para AM, el intervalo de tamaño máximo es 5 - 150 μm , y el intervalo de tamaño preferido es de 10 - 100 μm con un tamaño medio de aproximadamente 25 - 45 μm . Para MIM, el tamaño máximo preferido es de 50 μm , para la pulverización térmica los intervalos preferidos son de 32-125 μm y de 20 a 90 μm y para la soldadura de recubrimiento, el intervalo preferido es de 45 a 250 μm .

30 Los procedimientos de AM de interés principal son deposición de metal líquido (LMD), la fusión selectiva por láser (SLM, por sus siglas en inglés) y la fusión por haz de electrones (EB, por sus siglas en inglés). Las características del polvo también son importantes para AM. La distribución del tamaño de polvo medida con un Camsizer según ISO 4497 debe cumplir los siguientes requisitos (en μm):

$$5 \leq D_{10} \leq 35$$

$$20 \leq D_{50} \leq 55$$

$$D_{90} \leq 80$$

35 Preferentemente, el polvo debe cumplir los siguientes requisitos de tamaño (en μm):

$$10 \leq D_{10} \leq 30$$

$$25 \leq D_{50} \leq 45$$

$$D_{90} \leq 70$$

45 Es incluso más preferido que la fracción de tamaño grueso D90 está limitada a $\leq 60 \mu\text{m}$ o incluso $\leq 55 \mu\text{m}$.

La esfericidad del polvo debe ser alta. La esfericidad (SPHT) se puede medir con un Camsizer y se define en ISO 9276-6. $SPHT = 4\pi A/P^2$, en donde A es el área medida cubierta por una proyección de la partícula y P es el perímetro/circunferencia medido de una proyección de la partícula. El SPHT medio debe ser de al menos 0,80 y preferiblemente puede ser de al menos 0,85, 0,90, 0,91, 0,92, 0,93, 0,94 o incluso de 0,95. Además, no más del 5 % de las partículas deben tener un $SPHT \leq 0,70$. Preferentemente, dicho valor debe ser inferior a 0,70, 0,65, 0,55 o incluso 0,50. Además de SPHT, la relación de aspecto se puede usar en la clasificación de las partículas de polvo. La relación de aspecto se define como $b/1$, en donde b es el ancho más corto de la proyección de partículas y 1 es el diámetro más largo. La relación de aspecto media debería ser preferiblemente de al menos 0,85 o más preferiblemente de 0,86, 0,87, 0,88, 0,89 o 0,90.

55

ES 2 775 755 T3

5 La aleación de la invención es un acero endurecible por precipitación que tiene una matriz martensítica, que puede comprender otros constituyentes microestructurales tales como ferrita delta y austenita. La austenita puede comprender austenita retenida y/o revertida. La aleación de la invención se puede endurecer por envejecimiento en el intervalo de temperatura de 425 - 600 °C hasta una dureza deseada en el intervalo de aproximadamente 34 - 56 HRC.

La cantidad de ferrita delta debería restringirse preferiblemente a ≤ 7 % vol., preferiblemente ≤ 5 % vol., más preferiblemente ≤ 3 % vol. por no perjudicar la trabajabilidad en caliente.

10 La austenita consiste en austenita retenida y/o revertida, en lo sucesivo, austenita. El polvo prealeado producido por atomización puede contener cantidades sustanciales de austenita, pero la cantidad de austenita en las piezas terminadas puede reducirse a un nivel más bajo mediante tratamiento térmico en solución y/o envejecimiento, si existe el temor de que el contenido de austenita sea tan alto que pueda conducir a problemas, por ejemplo, con respecto a la estabilidad dimensional. Por lo tanto, la cantidad de austenita en la microestructura puede limitarse a
15 22, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4 o 2 % en volumen. Sin embargo, la austenita tiene un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas del material, en particular la tenacidad y, por lo tanto, es un componente microestructural deseado en muchas aplicaciones.

20 La aleación de la invención se puede endurecer por envejecimiento en el intervalo de temperatura de 425 - 600 °C hasta una dureza deseada en el intervalo de aproximadamente 34 - 56 HRC.

EJEMPLO 1

Procesamiento convencional

25 Se produjo una aleación de manera convencional mediante fusión por inducción, fundición y forjado. La aleación tenía la composición (en % en peso): C: 0,03, Si: 0,3, Mn: 0,2, Cr: 12,0, Ni: 9,3, Mo: 1,4, Al: 1,7, N: 0,017, resto de Fe e impurezas. La aleación de la invención se comparó con un acero disponible comercialmente del tipo de acero PH 13-8Mo (Böhler N709). La aleación comparativa tenía la siguiente composición nominal (en % en peso): C: 0,03, Si: $\leq 0,08$, Mn: $\leq 0,08$, Cr: 12,7, Ni: 8,1, Mo: 2,2, Al: 1,1, resto de Fe.
30

La aleación de la invención difiere del acero comparativo principalmente en mayores cantidades de Mn, Si, Al y N y menores cantidades de Mo disueltas en la matriz.

35 El acero de la invención y el acero comparativo se endurecieron a 50 HRC y se sometieron a pruebas de impacto sin muescas utilizando un tamaño de muestra estándar de 10 mm x 10 mm x 55 mm. Se descubrió que la aleación de la invención tenía una resistencia al impacto sin muescas de 255 J, mientras que la resistencia al impacto del acero conocido era de solo 120 J.

40 La razón de esta diferencia actualmente no se comprende por completo. Sin embargo, parece que pequeñas diferencias en la composición de la matriz conducen a diferencias en la cinética de precipitación de manera que el tipo y la distribución de los precipitados son diferentes. El menor contenido de Mo también puede reducir el riesgo de formación de austenita revertida durante el tratamiento térmico y, por lo tanto, también reducir el riesgo de precipitación de carburos ricos en Mo y Cr. La adición de Al puede resultar en un refinamiento del grano que es
45 beneficioso para la tenacidad. Por lo tanto, parecería plausible que uno o más de estos factores en combinación den como resultado una resistencia mejorada del acero de la invención.

EJEMPLO 2

Producción de polvos

Una aleación base que tiene una composición similar a la aleación del Ejemplo 1 se produjo de manera convencional mediante fusión por inducción, fundición y forjado. Se sometió una barra de aleación de ESR refundida a fusión por inducción al vacío y procedimiento de atomización con gas en acoplamiento cerrado para obtener un
55 polvo adecuado para el procedimiento de AM. La relación en peso de gas a metal durante la atomización fue 3:1. Para evitar la contaminación por oxígeno, se usó gas de nitrógeno de alta pureza (6N) para la atomización. Las partículas obtenidas se examinaron con respecto al tamaño y la forma mediante procesamiento dinámico de imágenes de acuerdo con ISO 13322-2. El polvo se tamizó para eliminar partículas mayores de 50 μm y menores de 20 μm . Se constató que el polvo tamizado tenía la siguiente distribución de tamaños: D10: 23 μm , D50: 34 μm y
60 D90: 49 μm . La esfericidad media fue de 0,95 y la relación de aspecto media fue de 0,93. El polvo presentaba un contenido de oxígeno del 0,021 % y un contenido de nitrógeno del 0,013 %. La morfología de este polvo se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM –por sus siglas en inglés-) y se encontró que el polvo era casi completamente esférico con una cantidad muy baja de satélites.

65 La densidad aparente (AD) fue de 4,3 g/cm³ y la densidad compactada (TD) fue de 5,2 4,3 g/cm³.

Por consiguiente, se esperaría que el polvo producido fuera adecuado para el procedimiento de AM.

EJEMPLO 3

5 Fabricación aditiva

La idoneidad de este polvo para AM se probó construyendo una pieza por SLM en un sistema EOS M290 utilizando los siguientes parámetros de procesamiento: espesor de capa 30 µm, potencia láser 170 W, velocidad de exploración 1250 mm/s, distancia de sombreado 0,10 mm. El modo de sombreado era de rayas.

Las muestras construidas así obtenidas tenían una densidad del 99,4% de la densidad teórica (TD) y una dureza de 35 HRC a temperatura ambiente. La cantidad de austenita fue aproximadamente del 23 % en la muestra. Un examen en SEM usando EBSD reveló que la fase de austenita tenía un tamaño extremadamente fino y estaba dispersa en los límites de los bloques de martensita.

Se examinó la influencia del tratamiento térmico de la muestra construida. Después de envejecer a 525 °C durante 4 h, la cantidad de austenita se redujo a 16 % en volumen. Sin embargo, un tratamiento de solución intermedia a 850 °C durante 30 minutos redujo la cantidad de austenita a 4 % en volumen. La dureza de la muestra recocida y envejecida fue de 50 HRC.

Por lo tanto, la solución recocida y la muestra envejecida tienen la misma dureza que la muestra producida convencionalmente del Ejemplo 1. La razón de esto podría ser que la muestra producida convencionalmente también tiene un contenido de austenita de aproximadamente 4 % vol. Por lo tanto, se decidió comparar las propiedades mecánicas de la muestra para AM tratada con solución y envejecida con las propiedades del acero producido convencionalmente en el Ejemplo 1. Los valores de resistencia y elongación se midieron mediante pruebas de tracción uniaxiales y la tenacidad al impacto se midió con la prueba de muesca en V de Charpy. Los resultados se dan a continuación en la Tabla 1. Se puede ver que el material producido por AM tiene una tenacidad al impacto considerablemente mayor que el material producido convencionalmente y que los otros valores mecánicos son comparables.

Tabla 1. Resultados de las pruebas mecánicas.

| Muestra | Rm (MPa) | RP ₀₂ (MPa) | Elongación A5 (%) | Tenacidad al impacto (J) |
|--|----------|------------------------|-------------------|--------------------------|
| Conv. (EJ. 1) | 1700 | 1600 | 10 | 3 (S-T) 6 (L-T) |
| AM (EJ. 3). Perpendicular a la placa de construcción | 1700 | 1640 | 9 | 19 |
| AM (EJ.3) Paralelo a la placa de construcción | 1650 | 1560 | 10 | 22 |

Las pruebas de corrosión y desgaste revelaron que los dos materiales son igualmente buenos. También se examinó la capacidad de pulido y se descubrió que el material de AM presenta una excelente capacidad de pulido. Fue posible lograr una superficie brillante de alta calidad comparablemente buena para ambos materiales, aunque el contenido de oxígeno fue aproximadamente 10 veces mayor para el material AM. Sin embargo, sorprendentemente se descubrió que el material para AM era mucho más fácil de pulir, ya que el material para AM se podía pulir con el mismo brillo con menos pasos en menos tiempo.

40 Aplicabilidad industrial

El acero de la presente invención es útil en moldes o matrices grandes que requieren una buena resistencia a la corrosión y una dureza uniforme. El acero de la presente invención es particular para fabricar artículos por AM.

REIVINDICACIONES

1. Acero para la fabricación de un molde para la conformación de plásticos, consistiendo el acero, en % en peso (p/p), en:

5

| | Mín. | Máx. |
|---------------|--------|-------|
| C | 0,02 | 0,04 |
| Si | 0,1 | 0,4 |
| Mn | 0,1 | 0,5 |
| Cr | 11 | 13 |
| Ni | 7,8 | 10 |
| Cr+Ni | 19,5 | 23 |
| Mo | 1 | 2,5 |
| Al | 1,4 | 2,0 |
| N | 0,01 | 0,75 |
| opcionalmente | | |
| Cu | 0,05 | 2,5 |
| B | 0,002 | 2,0 |
| S | 0,01 | 0,25 |
| Nb | | 0,01 |
| Ti | | 2 |
| Zr | | 2 |
| Ta | | 2 |
| Hf | | 2 |
| Y | | 2 |
| Ca | 0,0003 | 0,009 |
| Mg | | 0,01 |
| O | 0,003 | 0,80 |
| REM | | 0,2 |

el resto Fe e impurezas.

10 2. Acero de acuerdo con la reivindicación 1, que cumple al menos uno de los siguientes requisitos:

| | Mín. | Máx. |
|-------|-------|-------|
| C | 0,025 | 0,035 |
| Si | 0,15 | 0,40 |
| Mn | 0,15 | 0,50 |
| Cr | 11,5 | 12,5 |
| Ni | 8,5 | 10,0 |
| Cr+Ni | 20 | 23 |
| Mo | 1,0 | 2,0 |
| Al | 1,5 | 1,9 |
| N | 0,01 | 0,15 |
| S | 0,01 | 0,03 |

15 y/o el acero tiene una dureza media en el intervalo de 320-510 HBW_{10/3000}, en donde el acero tiene un espesor de al menos 100 mm y la desviación máxima del valor promedio de dureza Brinell en la dirección del espesor medida de acuerdo con ASTM E10-01 es menos del 10 %, preferiblemente menos del 5 %, y en donde la distancia mínima del centro de la indentación desde el borde de la muestra o el borde de otra indentación debe ser al menos dos veces y media el diámetro de la indentación y la distancia máxima no debe ser más de 4 veces el diámetro de la indentación, y/o

20 el acero tiene una limpieza que cumple los siguientes requisitos máximos con respecto a la microescoria de acuerdo con ASTM E45-97, Procedimiento A:

ES 2 775 755 T3

| | | | | | | | |
|-----|---|-----|-----|---|---|-----|-----|
| A | A | B | B | C | C | D | D |
| T | H | T | H | T | H | T | H |
| 1,0 | 0 | 1,5 | 1,0 | 0 | 0 | 1,5 | 1,0 |

3. Acero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que no está aleado con S y cumple al menos uno de los siguientes requisitos:

5

| | Mín. | Máx. |
|-------|------|------|
| N | 0,01 | 0,04 |
| Cu | 0,5 | 2,1 |
| Cr+Ni | 20,5 | 22,0 |
| Mo | 1,2 | 1,6 |
| S | | 0,01 |
| Ti | | 0,01 |
| Zr | | 0,01 |
| Ta | | 0,01 |
| Hf | | 0,01 |
| Y | | 0,01 |

en donde la microestructura cumple al menos uno de los siguientes requisitos:

- 10 la matriz comprende ≥ 75 % en volumen de martensita,
 la matriz comprende ≤ 7 % en volumen de ferrita delta,
 la matriz comprende 2 - 22 % en volumen de austenita,
 la dureza de la matriz es 40 - 56 HRC,
 el tamaño de todas las partículas de AlN es $\leq 4 \mu\text{m}$,
 la resistencia al impacto sin muescas es $\geq 200 \text{ J}$,
 15 el límite elástico de compresión $R_{C0,2}$ es 10-30 % más alto que el límite elástico de tracción $R_{p0,2}$.

4. Acero de acuerdo con la reivindicación 1, que cumple los siguientes requisitos:

| | Mín. | Máx. |
|-------|-------|-------|
| C | 0,025 | 0,035 |
| Si | 0,15 | 0,40 |
| Mn | 0,15 | 0,50 |
| Cr | 11,5 | 12,5 |
| Ni | 8,5 | 10,0 |
| Cr+Ni | 20 | 23 |
| Mo | 1,0 | 2,0 |
| Al | 1,5 | 1,9 |
| N | 0,01 | 0,15 |

20 en donde la microestructura cumple al menos uno de los siguientes requisitos:

- la matriz comprende ≥ 80 % en volumen de martensita,
 la matriz comprende 4 - 20 % en volumen de austenita.

25 5. Polvo prealeado que tiene una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Polvo prealeado tal como se define en la reivindicación 5, en donde el polvo se produce por atomización por gas, al menos el 80 % de las partículas de polvo tienen un tamaño en el intervalo de 5 a 150 μm y en donde el polvo cumple al menos uno de los siguientes requisitos:

30

| | | | |
|--|-------------|-----|-----------|
| Distribución del tamaño del polvo (en μm): | $5 \leq$ | D10 | ≤ 35 |
| | $20 \leq$ | D50 | ≤ 55 |
| | | D90 | ≤ 80 |
| Esfericidad media, SPHT | $\geq 0,85$ | | |
| Relación de aspecto media, b/l | $\geq 0,85$ | | |

ES 2 775 755 T3

en donde $SPHT = 4\pi A/P^2$, donde A es el área medida cubierta por una proyección de la partícula y P es el perímetro/circunferencia medido de una proyección de la partícula y la esfericidad (SPHT) se mide con un Camsizer de acuerdo con ISO 9276- 6, y en donde b es el ancho más corto de la proyección de partículas y l es el diámetro más largo.

5 7. Polvo prealeado tal como se define en la reivindicación 6, en donde al menos el 90 % de las partículas de polvo tienen un tamaño en el intervalo de 10 a 100 μm y en donde el polvo cumple al menos uno de los siguientes requisitos:

| | | | | | |
|--|-----------|------|-----|--------|----|
| Distribución del tamaño del polvo (en μm): | 10 \leq | | D10 | \leq | 30 |
| | 25 \leq | | D50 | \leq | 45 |
| | | | D90 | \leq | 70 |
| Esfericidad media, SPHT | \geq | 0,90 | | | |
| Relación de aspecto media, b/l | \geq | 0,88 | | | |

10 8. Artículo formado mediante un procedimiento de fabricación aditiva que utiliza un polvo prealeado tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde el artículo cumple al menos uno de los siguientes requisitos:

15 la matriz comprende \geq 80 % en volumen de martensita,
 la matriz comprende \leq 5 % en volumen de ferrita delta,
 la matriz comprende 2 - 22 % en volumen de austenita,
 la dureza de la matriz es 34-56 HRC,
 el tamaño de todas las partículas de AIN es \leq 4 μm ,
 20 el valor de la muesca en V de Charpy perpendicular a la dirección de construcción es \geq 5 J,
 la resistencia a la tracción R_m perpendicular a la dirección de construcción es \geq 1600 MPa,
 el límite elástico $R_{C0,2}$ perpendicular a la dirección de construcción es \geq 1500 MPa,
 el límite elástico de compresión $R_{C0,2}$ perpendicular a la dirección de construcción es al menos un 10 % mayor
 que el límite elástico de tracción $R_{p0,2}$.

25 9. Artículo de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el artículo es al menos una pieza de un molde para conformar plástico y donde el artículo cumple opcionalmente al menos uno de los siguientes requisitos:

30 la matriz comprende \geq 85 % en volumen de martensita,
 la matriz comprende \leq 2 % en volumen de ferrita delta,
 la matriz comprende 4 - 15 % en volumen de austenita,
 la dureza de la matriz es 40-50 HRC,
 el valor de la muesca en V de Charpy perpendicular a la dirección de construcción es \geq 10 J.

35 y/o
 el artículo tiene una limpieza que cumple los siguientes requisitos máximos con respecto a la microescoria de acuerdo con ASTM E45-97, Procedimiento A:

| | | | | | | | |
|-----|---|-----|-----|---|---|-----|-----|
| A | A | B | B | C | C | D | D |
| T | H | T | H | T | H | T | H |
| 1,0 | 0 | 1,5 | 1,0 | 0 | 0 | 1,5 | 1,0 |

40 10. Uso de un polvo prealeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 para fabricar un objeto sólido mediante el uso de uno cualquiera de los procedimientos de prensado isostático en caliente, extrusión de polvo y fabricación aditiva o para proporcionar una capa superficial en un sustrato mediante pulverización térmica, revestimiento con láser, pulverización en frío o soldadura de recubrimiento.

45