



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 349 399**

(51) Int. Cl.:

C21D 6/00 (2006.01)

C22C 38/58 (2006.01)

C22C 38/44 (2006.01)

C22C 38/34 (2006.01)

C22C 38/52 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **01949617 .3**

(96) Fecha de presentación : **03.07.2001**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1297192**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2003**

(54)

Título: **Composiciones de acero, procedimiento para su obtención y piezas fabricadas a partir de estas composiciones.**

(30)

Prioridad: **04.07.2000 FR 00 08698**

(73)

Titular/es: **AUBERT & DUVAL**
Tour Maine Montparnasse
33 avenue du Maine
75755 Paris Cédex 15, FR

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.01.2011

(72)

Inventor/es: **Frey, Jacques**

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.01.2011

(74)

Agente: **No consta**

ES 2 349 399 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:

La presente invención se refiere a un acero destinado mas particularmente a la realización de piezas mecánicas que pueden ser utilizadas en unas condiciones severas de uso, en instalaciones nucleares pero también en las industrias tales como las agroalimentarias, las energéticas o la construcción mecánica.

En efecto, cuando unas piezas mecánicas deben ser sometidas a unas tensiones de uso que exigen una fuerte resistencia al desgaste por abrasión o erosión, una fuerte resistencia a la corrosión y un buen comportamiento frente al calor hasta 900°C, los únicos materiales susceptibles de ser adecuados en tales condiciones son las aleaciones a base de cobalto. Por otra parte, se puede destacar que incluso cuando se requieren únicamente dos de estas cualidades, no existe en la actualidad ninguna alternativa satisfactoria a estas aleaciones.

Ahora bien, las aleaciones a base de cobalto plantean problemas tanto económicos como técnicos. En efecto, el cobalto es una materia prima onerosa cuyas fuentes de aprovisionamiento son poco numerosas. Por otra parte, este elemento es altamente indeseable en el medio nuclear puesto que forma isótopos de larga vida que son liberados por el desgaste de las piezas y son una de las principales fuentes de exposición a las radiaciones por parte de las personas que trabajan en estas instalaciones. Por lo tanto, el contenido en cobalto debe de ser limitado al máximo en los aceros o aleaciones que se utilizan en particular en esta industria para la realización de asientos de válvula.

La patente US nº 3.912.503 describe unas composiciones de aceros inoxidables resistentes al desgaste y a la corrosión. Comprenden 0,12% en peso como máximo de carbono, 7 a 13% en peso de manganeso, 3 a 5% en peso de silicio, 12 a 19% en peso de cromo, 4 a 12% en peso de níquel, 0,03 a 0,3% en peso de nitrógeno, estando constituido el complemento por hierro. Estas composiciones tienen un coeficiente de rozamiento cercano al de las aleaciones a base de cobalto pero presentan una dureza a temperatura ambiente únicamente de 200 Vickers, dureza que cae a 150 Vickers a partir de los 200°C. Además, su ductilidad es mucho mayor para permitir una utilización para la realización de piezas mecánicas sometidas a fuertes tensiones.

La patente US nº 4.814.140 describe el mismo tipo de acero que la patente US nº 3.912.503 y permite mejorar la resistencia al gripado. Las composiciones reivindicadas comprenden como máximo 0,25% en peso de carbono, 2 a 7% en peso de

manganeso, 1 a 5% en peso de silicio, 12 a 20% en peso de cromo, 2 a 7,75% en peso de níquel, 0,35% en peso como máximo de nitrógeno, estando constituido el complemento por hierro. Pero las propiedades mecánicas, entre las que figuran la ductilidad, la dureza a temperatura ambiente y en caliente, son similares a las de las composiciones de la patente US nº 3.912.503 y éstas son por lo tanto también insuficientes para las aplicaciones previstas.

Por lo tanto existe una necesidad de un material metálico de sustitución de las aleaciones a base de cobalto y que contenga la menor cantidad posible, incluso nada, pero que presente la asociación de las características de este tipo de aleación, a saber una resistencia a la abrasión y al desgaste elevada, una buena resistencia a la corrosión y una buena dureza a temperatura ambiente y en caliente para unas temperaturas comprendidas entre 300 y 900°C, mejorándolas si es posible.

Por lo tanto la presente invención tiene esencialmente como objetivo poner a disposición un material de este tipo.

Con este fin, un primer objeto de la invención está constituido por una composición de acero que comprende, expresados en porcentajes en peso:

C	0,30-1,00%
Si	3,50-4,50%
Mn	7,00-10,00%
Ni	3,50-4,50%
Cr	20,00-27,00%
W	0,50-4,50%
Nb	0-2,50%
Co	0-1,00%
N	0,20-0,50%,

estando constituido el complemento principalmente por hierro y por impurezas inevitables.

En un modo de realización preferido de la invención, la composición de acero comprende, expresados en porcentajes en peso:

- 3 -

	C	0,50-0,80%
	Si	3,50-4,50%
	Mn	7,00-10,00%
	Ni	3,50-4,50%
5	Cr	24,00-26,00%
	W	0,50-1,50%
	Nb	0-2,50%
	Co	0-0,50%
	N	0,20-0,50%

10

estando constituido el complemento principalmente por hierro y por impurezas inevitables.

15

Entre las impurezas inevitables, se citarán en particular el azufre y el fósforo que conviene mantener en los niveles más bajos compatibles con el procedimiento de fabricación o las materias primas empleadas.

Se obtienen las excelentes propiedades observadas para las composiciones de acero según la invención gracias al equilibrado preciso de los elementos.

20

El carbono está presente en un contenido relativamente elevado de 0,30 a 1,00% en peso. Esto permite, en particular, obtener la dureza necesaria para las piezas mecánicas, en particular gracias a la formación de precipitados de tipo carburo que refuerza la estructura del material. Una buena dureza permite, entre otras cosas, obtener un acero resistente al desgaste. Dependiendo de las composiciones y del tratamiento térmico aplicado, la durezas obtenidas con los aceros según la invención están comprendidas entre 350 y 550 Vickers.

25

En un modo de realización preferido de la invención, el contenido en carbono de los aceros según la invención está comprendido entre 0,40 y 0,50% en peso, cuando las piezas a realizar no necesitan una dureza y una resistencia al desgaste muy elevadas. En otro modo de realización preferido de la invención, el contenido en carbono de los aceros según la invención está comprendido entre 0,50 y 0,60% en peso, cuando las piezas a realizar necesitan una dureza y una resistencia al desgaste un poco más elevadas. En otro modo de realización preferido de la invención, el contenido de carbono está comprendido entre 0,70 y 0,80% en peso para unas aplicaciones en las que la dureza y la resistencia al desgaste deben ser elevadas. Por lo tanto, se constata que se pueden ajustar estas dos

30

características del acero variando este contenido en carbono, dentro de ciertos límites predefinidos.

El silicio está presente en un contenido de 3,50 a 4,00% en peso. Desempeña una función determinada en la mejora del rozamiento y la resistencia al gripado debido a la formación de película adherente de óxido en la superficie de las piezas. Tiene asimismo una función que favorece la resistencia a la corrosión.

El níquel es un elemento gammágeno que participa en el equilibrado de la composición. Está presente en un contenido de 3,50 a 4,50% en peso y asegura a las composiciones de acero una buena resistencia a la corrosión.

El manganeso está presente en un contenido de 7,00 a 10,00% en peso. Su función es similar a la del níquel.

El cromo está presente en una cantidad de 20,00 a 27,00% en peso, preferentemente de 24 a 26% en peso. También desempeña una función importante en la buena resistencia contra la corrosión de los aceros según la invención. Se podrá eventualmente reemplazar una parte del cromo presente en la composición por molibdeno sobre la base de 1% de molibdeno por 3% de cromo.

El tungsteno está presente en una cantidad de 0,50 a 4,50% en peso, preferentemente de 0,50 a 1,50% en peso. Permite en particular obtener un buen comportamiento en caliente de las composiciones según la invención.

El niobio está presente en una cantidad de 0 a 2,5% en peso. Es un elemento carburígeno que contribuye a la dureza de la clase de acero y presentando a la vez una acción favorable respecto al comportamiento en caliente de las composiciones de acero.

El nitrógeno está presente en una cantidad de 0,20 a 0,50% en peso en las composiciones según la invención. Contribuye al equilibrio de la composición por su influencia gammágena, y a la dureza por su participación en la formación de carbonitruros de niobio en particular.

El cobalto es un elemento indeseable cuyo contenido está limitado al 1% en peso como máximo, preferentemente 0,5% en peso. Su contenido será limitado tanto como sea posible técnicamente y será, de manera particularmente preferida, reducido al estado de trazas.

Un segundo objeto de la invención está constituido por un procedimiento de preparación de piezas mecánicas caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a) constituir una carga destinada a obtener una composición química según cualquiera de las variantes expuestas anteriormente,
- b) elaborar dicha carga;
- c) conformar un semielaborado de dicha pieza mecánica por moldeo,
- 5 d) mecanizar dicha pieza mecánica a partir del semielaborado,
- e) como opción, realizar un tratamiento térmico de empleo de dicha pieza mecánica.

En un modo de realización preferido, un procedimiento de preparación de piezas mecánicas se caracteriza porque comprende las siguientes etapas:

- a- constituir una carga destinada a obtener una composición química según cualquiera de las variantes expuestas anteriormente,
- b- fundir dicha carga en un crisol,
- c- moldear por centrifugación un semielaborado de dicha pieza mecánica, y
- 15 d- mecanizar dicha pieza mecánica a partir del semielaborado,
- e- como opción, realizar un tratamiento térmico de empleo de dicha pieza mecánica.

Se utiliza este procedimiento de moldeo por centrifugación tradicionalmente para formar las aleaciones a base de cobalto, puesto que presenta grandes ventajas. Consiste en introducir progresivamente la masa de metal en fusión en una camisa calentada en rotación, de tal manera que una capa muy fina de metal, del orden de una décima de milímetro se deposita en cada giro en el interior de la camisa. Cada capa se solidifica por lo tanto independientemente de las capas depositas anteriormente, lo cual permite obtener un semielaborado de una estructura fina e isótropa, sin microporosidades. Las piezas acabadas obtenidas después del mecanizado del semielaborado están exentas de rechupes, son muy resistentes y presentan un muy buen estado de superficie.

Por lo tanto los presentes inventores han constatado de forma completamente sorprendente que era perfectamente posible moldear por centrifugación las piezas mecánicas a realizar en las composiciones según la invención.

Sin embargo, resulta evidente que se pueden moldear estas piezas mecánicas en colada estática, en particular para las piezas de gran tamaño para las que la centrifugación no es posible debido al tamaño limitado de la camisa calentada. También se puede realizar el moldeo a la cera perdida.

En cuanto a la fusión de las composiciones de acero, ésta se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento conocido, en particular en un horno de arco.

En particular, se pueden encontrar las composiciones de acero según la invención en tres formas diferentes en función de su estado térmico. Se trata del estado denominado "bruto de colada", del estado de puesta en solución a unas temperaturas de 1.050 a 1.150 °C y del estado de estabilidad obtenido practicando uno o varios tratamientos de estabilización de 700 a 900°C sobre una pieza en estado bruto de colada o en estado de puesta en solución.

El estado térmico depende esencialmente de las condiciones en las que la pieza será utilizada. Así, para una utilización en caliente, se realizará preferentemente un tratamiento de estabilización por envejecimiento, que comprende una puesta en solución seguida de un enfriamiento lento en un fluido tal como aire. Este tratamiento permite la formación de precipitados en la matriz del acero que ya no variará a continuación en dureza o en dimensiones.

Un tercer objeto de la invención está constituido por las piezas mecánicas realizadas en las composiciones y/o con la ayuda de los procedimientos descritos anteriormente. Se citarán en particular, a título de ejemplos, los asientos de válvulas, de compuertas, los anillos y discos de rozamiento, los compuestos de turbina a gas, los punzones y las herramientas de corte para trabajos en caliente, los cuchillos y hojas de cizallas que trabajan a alta temperatura.

ENSAYOS

Los símbolos utilizados en la continuación de la descripción tienen los siguientes significados:

R_m	=	resistencia máxima
$R_{p0,2}$	=	límite elástico convencional a 0,2% de deformación,
A	=	alargamiento,
Z	=	estricción
HV	=	dureza Vickers
HRC	=	dureza Rocwell.

Todos los porcentajes mencionados son porcentajes en peso.

Se han realizado los diferentes ensayos sobre una composición de acero según la invención denominado clase de acero ES cuya composición es la siguiente:

5	C	0,50%
	Si	3,50%
	Mn	9,00%
	Ni	4,00%
	Cr	26,00%
10	W	1,20%
	Nb	1,50%
	Co	0,12%
	N	0,25%,

15 estando constituido el complemento por hierro.

Se han realizado los ensayos sobre unas muestras de acero que se encuentran en los tres estados térmicos definidos anteriormente, a saber estado bruto de colada, estado de puesta en solución y estado estabilizado.

20 El material de referencia de la técnica anterior seleccionado a título comparativo es una aleación a base de cobalto CoCr29W5, cuya composición es la siguiente:

C	1,10%
Cr	29,00%
W	5,00%

25 estando constituido el complemento por cobalto.

1. Características mecánicas a temperatura ambiente

30 Mediante unos ensayos habituales bien conocidos por el experto en la materia, se han determinado las características mecánicas a temperatura ambiente respectivas de tres muestras de la clase de acero ES en diferentes estados térmicos y de una muestra de aleación a base de cobalto. Los resultados están agrupados en la tabla 1.

Tabla 1

	Clase de acero ES según la invención			CoCr29W5
	BC ¹⁾	MS ²⁾	S ³⁾	S ³⁾
Dureza (HV)	340	320	460	450
Rm (MPa)	820	850	900	900
Rp _{0,2} (MPa)	550	600	680	650
A (%)	5	8	2	2
Z (%)	8	10	4	2,5

1) estado bruto de colada

2) estado de puesta en solución

3) estado estabilizado

Se constata que las características mecánicas a temperatura ambiente de las composiciones de acero según la invención son completamente similares a las obtenidas con las aleaciones a base de cobalto tal como el CoCr29W5.

2. Dureza en caliente

Se han ensayado unas muestras estabilizadas de la clase de acero ES y de CoCr29W5 para unas temperaturas comprendidas entre 100 y 600°C. Los resultados están agrupados en la tabla 2.

Tabla 2

Dureza (HRC)	Clase de acero ES	CoCr29W5
A 100°C	42	40
A 200°C	38,5	37,5
A 300°C	35	35
A 400°C	31	32
A 500°C	27	28,5
A 600°C	23,5	25,5

3. Comportamiento frente a la corrosión

Se han sometido tres muestras de la clase de acero ES y una muestra de CoCr29W5 a un ensayo en niebla salina según la norma NFX 41-002. Los resultados, que han sido agrupados en la tabla 3, se indican en forma de un número que corresponde al aspecto del material al final del ensayo:

- 10 corresponde a un material sin ninguna traza de corrosión,
- 9 corresponde a un material que presenta algunas picaduras dispersas, y
- 8 corresponde a un material que presenta algunos "puntos" alrededor de las picaduras.

Tabla 3

	Clase de acero ES según la invención			CoCr29W5
Tiempo de exposición	BC ¹⁾	MS ²⁾	S ³⁾	S ³⁾
24 horas	9	10	10	10
56 horas	8	10	9	10
288 horas	8	10	9	10

1) estado bruto de colada

2) estado de puesta en solución

3) estado estabilizado

Se constata que también en este caso el comportamiento frente a la corrosión alcanzado por las composiciones según la invención es del mismo nivel que el obtenido con la aleación a base de cobalto.

4. Ensayos de rozamiento y de resistencia al desgaste

Se han realizado los ensayos sobre unas muestras estabilizadas de la clase de acero ES y de CoCr29W5 según la norma ASTM G99-95a, con la ayuda de un tribómetro de tipo pasador-disco, bajo una carga máxima de 10 N, en seco y con una velocidad lineal

de contacto de 0,1 m/s para una distancia total recorrida de 1.008 m. Los resultados son agrupados en la tabla 4.

Tabla 4

		Clase de acero Es	CoCr29W5
Coefficiente de rozamiento	Ensayo 1	0,705	0,684
	Ensayo 2	0,710	0,625
	Ensayo 3	0,702	0,703
	Media	0,707	0,671
Desgaste (10^{-3}mm^3)	Ensayo 1	5	10
	Ensayo 2	5	9
	Ensayo 3	6	13
	Media	5,33	10,66

Inicialmente se constata que el coeficiente de rozamiento de las clases de acero según la invención es similar al del CoCr29W5. Por el contrario, la tasa de desgaste de estas mismas composiciones es dos veces menor que la de CoCr29W5, lo cual es completamente sorprendente.

También se constatará la gran reproductibilidad de los ensayos cuando se refieren a las clases de acero según la invención, contrariamente a lo que se produce con la aleación a base de cobalto. Esta característica puede ser ventajosa en particular para el fabricante cuando debe suministrar las características de una pieza o de un producto semiacabado, puesto que entonces no es necesario realizar varios ensayos para determinar el coeficiente de rozamiento y/o la tasa de desgaste.

Además de las calidades que se acaban de mencionar, se observará asimismo que los aceros según la invención son amagnéticos para los estados bruto de colada y puesto en solución, lo cual permite su utilización para ciertas piezas sensibles, como en particular las piezas para submarinos.

Resulta evidente que las formas de realización de la invención que se han descrito anteriormente se han proporcionado a título puramente indicativo y en absoluto limitativo, y que el experto en la materia podrá aportar fácilmente numerosas modificaciones sin apartarse por ello del marco de la invención.

Reivindicaciones

1. Composición de acero caracterizada porque comprende, expresados en porcentajes en peso:

5

C	0,30-1,00%
Si	3,50-4,50%
Mn	7,00-10,00%
Ni	3,50-4,50%
Cr	20,00-27,00%
W	0,50-4,50%
Nb	0-2,50%
Co	0-1,00%
N	0,20-0,50%,

10

15

estando constituido el complemento por hierro y por impurezas inevitables.

2. Composición de acero según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende de 24 a 26% en peso de cromo.

20

3. Composición de acero según una u otra de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque comprende de 0,50 a 1,50% de tungsteno.

4. Composición de acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque comprende de 3,50 a 4,00% en peso de silicio.

25

5. Composición de acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque comprende de 0,40 a 0,50% en peso de carbono.

30

6. Composición de acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque comprende de 0,50 a 0,60% en peso de carbono.

7. Composición de acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,

caracterizada porque comprende de 0,70 a 0,80% en peso de carbono.

8. Composición de acero según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende, expresados en porcentajes en peso:

5

C	0,50-0,80%
Si	3,50-4,50%
Mn	7,00-10,00%
Ni	3,50-4,50%
Cr	24,00-26,00%
W	0,50-1,50%
Nb	0-2,50%
Co	0-0,50%
N	0,20-0,50%,

10

15

estando constituido el complemento por hierro y por impurezas inevitables.

9. Procedimiento de fabricación de piezas mecánicas, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

20

- a- constituir una carga destinada a obtener una composición química según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
- b- elaborar dicha carga,
- c- conformar un semielaborado de dicha pieza mecánica por moldeado,
- d- mecanizar dicha pieza mecánica a partir del semielaborado,
- e- como opción, realizar un tratamiento térmico de empleo de dicha pieza mecánica.

25

10. Procedimiento de fabricación de piezas mecánicas según la reivindicación 9, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

30

- a- constituir una carga destinada a obtener una composición química según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
- b- fundir dicha carga en un crisol,

- 13 -

- c- moldear por centrifugación un semielaborado de dicha pieza mecánica, y
- d- mecanizar dicha pieza mecánica a partir del semielaborado,
- e- como opción, realizar un tratamiento térmico de empleo de dicha pieza mecánica.

5 11. Piezas de acero que tienen una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

 12. Piezas de acero según la reivindicación 11, caracterizadas porque se obtienen mediante un procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 9 ó 10.

10

- - -