

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 869 874**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/08 (2006.01)
C22C 38/40 (2006.01)
C22C 33/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2010 PCT/EP2010/065456**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2011 WO11045391**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2010 E 10766048 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.03.2021 EP 2488675**

54 Título: **Acero inoxidable sinterizado con bajo contenido de níquel que contiene nitrógeno**

30 Prioridad:

16.10.2009 SE 0950765
16.10.2009 US 252185 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2021

73 Titular/es:

HÖGANÄS AB (PUBL) (100.0%)
Bruksgatan 35
263 83 Höganäs, SE

72 Inventor/es:

OSHCHEPKOV, DENIS

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 869 874 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Acero inoxidable sinterizado con bajo contenido de níquel que contiene nitrógeno

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un polvo de acero inoxidable atomizado con agua. El polvo está diseñado para hacer posible la producción de componentes de acero inoxidable sinterizados de bajo contenido de níquel y manganeso, con un contenido mínimo del 40 % de fase austenítica, que contiene desde el 0,1 % hasta el 1 % de nitrógeno.

10

Antecedentes de la invención

La bibliografía con respecto al acero inoxidable con alto contenido de nitrógeno enseña acerca de la demanda de altos contenidos de manganeso, habitualmente por encima del 5 % en peso, para aumentar la solubilidad de nitrógeno. Con el fin de reducir el contenido de níquel, se recomiendan cantidades incluso mayores de Mn. En la bibliografía, se mencionan con frecuencia aceros inoxidables con alto contenido de nitrógeno y bajo contenido de níquel, con contenidos superiores al 10 % de Mn y existen comercialmente.

15

La compresibilidad es una propiedad importante en la tecnología PM y es un factor limitante cuando se diseña una aleación. Dado que las altas adiciones de Mn reducen notablemente la compresibilidad, esto no se considera una opción cuando se usa la técnica PM. También es importante que los componentes tengan una buena resistencia en verde después de la compresión, para que las piezas no se rompan durante la producción. Se prefiere el polvo atomizado con agua porque en este aspecto supera ampliamente a los polvos atomizados con gas, gracias a la forma irregular de las partículas.

20

Hoy en día hay cuatro tipos de aceros inoxidables representados en la industria PM. Aceros inoxidables martensíticos: Calidad típica - 410. Aleación de Fe - Cr con bajo contenido de cromo y generalmente alta resistencia mecánica y dureza.

25

Aceros inoxidables ferríticos: Calidades típicas 430, 434 aleación de Fe-Cr con un contenido de Cr del 18 % en peso, algunas calidades estabilizadas por Mo o Nb. Estos aceros presentan generalmente alta resistencia a la corrosión al aire a una temperatura de hasta 650 °C, baja resistencia contra la corrosión electroquímica y propiedades mecánicas medias.

30

Aceros inoxidables austeníticos: Calidades típicas 304, 316, 310. Las aleaciones de Fe-Cr-Ni contienen desde el 17 hasta el 25 % de Cr y desde el 10 hasta el 20 % de Ni, en peso. Algunas calidades contienen Mo para mejorar la resistencia a la corrosión por picaduras en una cantidad de hasta el 6 % en peso (p. ej., calidad Cold 100). Estos aceros tienen generalmente una estructura austenítica, excelente resistencia a la corrosión, pero bajas propiedades mecánicas cuando se sinterizan en hidrógeno puro. Las propiedades mecánicas de estos aceros pueden mejorarse mediante la sinterización en una atmósfera de amoníaco disociado (calidades 316N1, 316N2, 304N1, 304N2 según la norma MPIF núm. 35), pero la resistencia a la corrosión disminuirá en este caso, debido a la formación de Cr₂N durante el enfriamiento. El otro inconveniente de estos aceros es su alto coste debido a la alta cantidad de Ni que se necesita para estabilizar la estructura austenítica y el contenido de Mo para mejorar la resistencia a la corrosión por picaduras.

35

40

Calidades dúplex: Calidad típica 17 - 4. Las aleaciones de Fe-Cr-Ni contienen desde el 17 hasta el 20 % de Cr y desde el 3 hasta el 5 % de Ni, en peso. Estos aceros presentan altas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión media.

45

Se conoce a partir de US-4.240.831 y US-4.350.529 que la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables austeníticos de la serie 300, sinterizados en una atmósfera que contiene nitrógeno, puede aumentarse mediante la aleación adicional del polvo con elementos seleccionados del grupo: Sn, Al, Pb Zn, Mg, metales de las tierras raras, As, Bi. Según estas patentes, los metales establecidos disminuyen la cantidad de óxidos de silicio de superficie en la superficie del polvo y, por tanto, mejoran la resistencia a la corrosión. El estaño se menciona en la bibliografía como adición que mejora la resistencia a la corrosión de calidades de acero inoxidable convencionales. Se cree que la adición de estaño disminuye el contenido de Cr cerca de la superficie de la partícula, lo que ayuda a evitar la formación de Cr₂N durante el enfriamiento en atmósferas que contienen nitrógeno. US-4.420.336, US-4.331.478 y US-4.314.849 se refieren todos a adiciones de estaño a calidades de polvo de acero inoxidable de PM convencionales para mejorar las propiedades frente a la corrosión. Sin embargo, ni estas patentes ni US-4.240.831 o US-4.350.529 enseñan sobre aceros inoxidables con un contenido de níquel inferior al 11,2 % en peso.

50

55

60

En la bibliografía se ha sugerido el uso de una alta velocidad de enfriamiento para la sinterización de acero inoxidable de la serie 300 convencional en atmósferas que contienen nitrógeno en cantidades de hasta el 25 % en volumen. Se conoce que las altas velocidades de enfriamiento en el intervalo de temperatura de desde 1100 hasta 700 °C impide la formación de Cr₂N durante el enfriamiento. Sin embargo, las velocidades de enfriamiento sugeridas para este propósito son de aproximadamente 195 °C/min, lo cual es bastante difícil de lograr en la mayoría de los hornos disponibles comercialmente.

65

El documento CN101338385A se refiere a productos de acero inoxidable con alto contenido de nitrógeno y densidad casi completa. Los productos se obtienen sometiendo polvos de acero inoxidable que incluyen el 0,1 - 10 % en peso de manganeso, el 5 - 25 % en peso de níquel y el 0,4 - 1,5 % en peso de nitrógeno a prensado isostático en caliente. Todos los ejemplos en el documento CN101338385A contienen más del 5 % en peso de Mn y contenidos de níquel del 9 % en peso y más.

Otras patentes, tales como el documento US-6168755B1, se refieren a aceros inoxidables aleados con nitrógeno producidos mediante atomización con gas nitrógeno. Sin embargo, los polvos atomizados con gas son menos adecuados para la técnica de prensado y sinterización.

US-5714115 se refiere a una aleación de acero inoxidable de bajo contenido de níquel con alto contenido de nitrógeno. Sin embargo, el contenido de manganeso en esta aleación es del 2 al 26 % en peso.

El documento US-6093233 se refiere a un acero inoxidable libre de níquel (menos del 0,5 % en peso) que tiene una estructura ferrítica y magnética con al menos el 0,4 % en peso de nitrógeno.

Pao *et al.*: "ON THE CORROSION RESISTANCE OF P/M AUSTENITIC STAINLESS STEELS", PROC. INTERNATIONAL POWDER METALLURGY CONF., FLORENCIA, 30 de junio de 1982 (30-06-1982), páginas 359-374, da a conocer en la Tabla 1 polvos de acero inoxidable atomizados con agua.

Objetos de la invención

Un objeto de la invención es proporcionar una composición de polvo adecuada para producir componentes de acero inoxidable sinterizados con bajo contenido de níquel y bajo contenido de manganeso con al menos el 40 % en vol. de fase austenítica.

Otro objeto es proporcionar una composición de polvo adecuada para producir componentes de acero inoxidable con contenidos relativamente bajos de níquel y manganeso que tienen una resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas comparablemente buenas.

Sumario de la invención

Al menos uno de estos objetos se logra mediante:

- Un polvo de acero inoxidable atomizado con agua que comprende, en % en peso: el 10,5 - 30,0 de Cr, el 0,5 - 8,5 de Ni, el 0,01 - 2,0 de Mn, el 0,01 - 3,0 de Sn, el 0,1 - 3,0 de Si, el 0,01 - 0,4 de N, el 0,01 - 1,5 de Mo y el 0,5 de impurezas inevitables como máx. tales como carbono y oxígeno, siendo el resto hierro. El polvo atomizado con agua según la invención puede contener opcionalmente adiciones típicas para mejorar las propiedades en estado sinterizado o frente a la corrosión, tales como Cu (el 7,0 % en peso como máx.) o elementos estabilizadores de acero inoxidable comunes, tales como Nb (el 3,0 % en peso como máx.) o V (el 6,0 % en peso como máx.), si estas adiciones se consideran necesarias para el componente que va a producirse. Puede usarse un polvo de este tipo para producir componentes de acero inoxidable de contenidos relativamente bajos de níquel y manganeso con al menos el 40 % de fase austenítica, y que tiene una resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas comparablemente buenas.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra la microestructura de un componente de acero fabricado a partir del polvo 1 después de la sinterización en la mezcla del 50 % de hidrógeno + el 50 % de nitrógeno seguido de enfriamiento convencional, sometido a ataque químico con glicerregia,

la Fig. 2 muestra la microestructura de un componente de acero fabricado a partir del polvo 2 después de la sinterización en la mezcla del 50 % de hidrógeno + el 50 % de nitrógeno seguido de enfriamiento convencional, sometido a ataque químico con glicerregia

la Fig. 3 muestra la microestructura de un componente de acero fabricado a partir del polvo 3 después de la sinterización en la mezcla del 75 % de hidrógeno + el 25 % de nitrógeno seguido de enfriamiento convencional, sometido a ataque químico con glicerregia

las Figs. 4a y 4b muestran la microestructura de un componente de acero fabricado a partir del polvo 3 después de la sinterización en la mezcla 90 % Hidrógeno + 10 % nitrógeno seguido de enfriamiento convencional, sometido a ataque químico con glicerregia en distintos aumentos, y

la Fig. 5 muestra diferentes muestras después de 75 horas de prueba de inmersión en una solución acuosa de NaCl al 5 %.

Descripción detallada de la invenciónPreparación del polvo de acero inoxidable.

5 Se produce el polvo de acero inoxidable mediante la atomización con agua de una masa fundida de hierro. El polvo atomizado puede someterse además a un proceso de recocido. El tamaño de partícula de la aleación de polvo atomizada podría ser de cualquier tamaño siempre que sea compatible con los procesos de prensado y sinterización o forjado del polvo.

10 Contenido del polvo de acero

El cromo (Cr) está presente en el intervalo del 10,5 al 30 % en peso. Por debajo del 10,5 % en peso de Cr, el acero no será acero inoxidable. La solubilidad de nitrógeno en la aleación que contiene el 10,5 % en peso de Cr será de aproximadamente el 0,1 % en peso que corresponde al límite inferior de nitrógeno en la presente invención.

15 Un contenido de Cr por encima del 30 % en peso fomenta la fragilidad de los materiales por medio de la formación de fase sigma. Una alta cantidad de Cr reduce además la compresibilidad del polvo. Por otra parte, el Cr fomenta la formación de fase ferrita, por tanto, cuanto más Cr haya, se necesita una mayor adición de Ni para estabilizar la austenita. Por tanto, el contenido de Ni debe ser de al menos el 0,5 % en peso, preferiblemente al menos el 1 % en peso. En una realización, el contenido mínimo de Ni en % en peso se restringe a: $Ni\text{ mín.} = 0,5 + (Cr - 10,5) \cdot 0,1$. En cuanto al límite superior, el contenido de Ni en la aleación se restringe al 8,5 % en peso como máx., preferiblemente el 8 % en peso como máx. Más de esto no es necesario puesto que también está presente nitrógeno y también ayudará a estabilizar la austenita en el componente final.

20 El manganeso aumenta la estabilidad de la fase austenítica y aumenta la solubilidad de nitrógeno en el acero. Debido a que el Mn reduce notablemente la compresibilidad del polvo, la cantidad preferida de Mn debe ser menor del 2 % en peso, preferiblemente menor del 1 % en peso, y más preferiblemente menor del 0,5 % en peso, e incluso más preferiblemente menor del 0,2 % en peso. Los niveles de manganeso por debajo del 0,01 % en peso son extremadamente difíciles de lograr con la tecnología actual de atomización y, por tanto, se ha establecido como el límite inferior.

25 El estaño está presente en el polvo en contenidos de hasta el 3,0 % en peso con el fin de suprimir la formación de Cr_2N , así como la formación de otros nitruros de cromo durante el enfriamiento y, por tanto, reduce la velocidad de enfriamiento necesaria para evitar el Cr_2N . La formación de nitruros de cromo retira cromo de la matriz, lo que reduce la resistencia a la corrosión. Sin embargo, los contenidos de estaño por encima del 3,0 % en peso tenderán a formar fases intermetálicas en la aleación que deteriorarán las propiedades frente a la corrosión. Preferiblemente, el contenido de estaño es de hasta el 2,0 % en peso.

30 En teoría, podrían usarse aleaciones libres de estaño, pero sería necesario que las velocidades de enfriamiento después de la sinterización fuesen extremadamente rápidas para evitar la formación de Cr_2N en exceso. En los hornos disponibles comercialmente hoy en día, esto no sería una opción; por tanto, se requiere al menos el 0,01 % en peso, preferiblemente al menos el 0,1 % en peso, más preferiblemente el 0,3 % en peso de estaño para suprimir la formación de Cr_2N .

35 Puede añadirse nitrógeno al polvo durante su fabricación y/o al componente durante el proceso de sinterización. La cantidad de nitrógeno añadido durante la fabricación del polvo debe ser como máximo del 0,4 % en peso que corresponde a la solubilidad máxima del nitrógeno en metal líquido a la temperatura de fusión a presión atmosférica. Los niveles de nitrógeno por debajo del 0,01 % en peso son extremadamente difíciles de lograr con la tecnología de atomización actual y, por consiguiente, el límite inferior de nitrógeno en el polvo se establece en el 0,01 % en peso. Durante la fabricación del polvo, puede añadirse nitrógeno por medio del uso de ferroaleaciones aleadas con nitrógeno tales como FeCr, CrN, SiN con alto contenido de nitrógeno u otros aditivos que contienen nitrógeno como materias primas para la masa fundida. El nitrógeno también puede añadirse al polvo al realizar la atomización con agua o el proceso de fusión en una atmósfera que contiene nitrógeno. Un contenido demasiado alto de nitrógeno en el polvo afectará negativamente a la compresibilidad. Sin embargo, opcionalmente puede permitirse que el polvo tenga un contenido de nitrógeno de hasta el 0,4 % en peso con el fin de reducir la cantidad de aleación de nitrógeno necesaria durante la sinterización.

40 Se añade molibdeno al 0,01 - 1,5 % en peso para mejorar adicionalmente la resistencia a la corrosión por picaduras del material según la fórmula PREN (número equivalente de resistencia a la corrosión por picaduras) = % de Cr + 3,3*% de Mo + 16 % de N. Sin embargo, por encima del 1,5 % en peso de Mo, no existe mucha mejora en la resistencia a la corrosión y, por tanto, se ha establecido como el límite superior. El número PREN pronostica el nivel de resistencia a la corrosión por picaduras de la aleación según su composición química. Cuanto mayor es el número PREN, mejor será la resistencia a la corrosión por picaduras. Por ejemplo, el número PREN de la calidad convencional de 316L, calculado usando el contenido nominal de elementos de aleación, es de 24,3. Este acero puede soportar la corrosión en un entorno marino. Las

calidades de acero inoxidable con número PREN menor de 20 demuestran una pérdida de peso medible en un entorno marino.

5 Opcionalmente, puede añadirse cobre al acero en contenidos de hasta el 7,0 % en peso como estabilizador de la fase austenítica. El límite superior del contenido de cobre corresponde a la solubilidad máxima del cobre en la austenita.

10 Si no va a añadirse carbono, en forma de grafito u otras sustancias que contienen carbono, cuando se prepara la composición de polvo, puede añadirse niobio al acero en contenidos de hasta el 1,0 % en peso como estabilizador al polvo para impedir la formación de Cr_2N porque tiene una afinidad más fuerte con el nitrógeno, en comparación con Cr. Mayores contenidos pueden afectar negativamente a la compresibilidad. Sin embargo, si va a añadirse carbono, en forma de grafito, cuando se prepara la composición de polvo, puede añadirse opcionalmente niobio al polvo en contenidos de hasta el 3,0 % en peso, en este caso como formador de carburo para mejorar las propiedades mecánicas.

15 Si no va a añadirse carbono, en forma de grafito u otras sustancias que contienen carbono, cuando se prepara la composición de polvo, puede añadirse vanadio al acero en contenidos de hasta el 0,6 % en peso como estabilizador al polvo para impedir la formación de Cr_2N debido a que tiene una afinidad más fuerte con el nitrógeno, en comparación con Cr. Mayores contenidos pueden afectar negativamente a la compresibilidad. Sin embargo, si va a añadirse carbono, en forma de grafito u otras sustancias que contienen carbono, cuando se prepara la composición de polvo, puede añadirse vanadio al acero en contenidos de hasta el 6,0 % en peso, en este caso como formador de carburo para mejorar la resistencia al desgaste del material. El vanadio es un estabilizador de ferrita muy fuerte y aumentará el potencial de Cr del acero inoxidable. La adición de más del 6,0 % en peso de V provocaría, por tanto, una estructura de ferrita excesiva en el material después de la sinterización, lo que no se desea en el contexto de la invención.

25 Antes de la compactación, el polvo de acero inoxidable atomizado con agua puede mezclarse, opcionalmente, con cualquier lubricante comercial adecuado para la fabricación de acero inoxidable. Pueden añadirse opcionalmente elementos de aleación adicionales, tales como polvos que contienen Cu, Mo, Cr, Ni, B y/o C, materiales de fase dura y agentes de potenciación de la maquinabilidad, a la composición para la modificación de cambios dimensionales y propiedades del material.

30 Se añaden lubricantes a la composición para facilitar la compactación y expulsión del componente compactado. La adición de menos del 0,05 % en peso de la composición de lubricantes tendrá un efecto insignificante y la adición de más del 2 % en peso de la composición dará como resultado una densidad demasiado baja del cuerpo compactado. Los lubricantes pueden seleccionarse del grupo de estearatos de metales, ceras, ácidos grasos y derivados de los mismos, oligómeros, polímeros y otras sustancias orgánicas que tengan un efecto lubricante.

35 Opcionalmente, puede añadirse carbono como polvo de grafito con el objetivo de hacer que esté presente en disolución sólida en el componente sinterizado. El carbono en disolución sólida estabilizará la austenita, endurecerá el material y, en algunos casos, aumentará la resistencia a la corrosión, especialmente si son aplicables velocidades de enfriamiento muy altas. Sin embargo, si no está presente ningún formador de carburo (distinto de Cr) en el material, es necesario que la adición sea lo suficientemente pequeña como para no afectar negativamente a las propiedades de corrosión por la formación excesiva de carburos de Cr. Si se añade carbono con esta intención, el contenido debe ser preferiblemente inferior al 0,15 % en peso.

40 Generalmente, solo se añade carbono en mayores contenidos a los polvos que contienen formadores de carburo más fuertes que Cr (tales como Mo, V, Nb). Estos formadores de carburo crean carburos que aumentan la resistencia al desgaste del material. Con este propósito, puede añadirse carbono a la composición como polvo de grafito en una cantidad de hasta el 3,0 % en peso. Una cantidad de carbono mayor del 3,0 % en peso puede conducir a una formación excesiva de carburo e, incluso, a la fusión parcial del material a las temperaturas de sinterización.

45 Opcionalmente, puede mezclarse cobre con el polvo para modificar el cambio dimensional durante la sinterización, aumentar la compresibilidad de la mezcla y reducir el desgaste de la herramienta. Además, puede añadirse cobre para fomentar la sinterización de fase líquida. Dependiendo de la cantidad de cobre ya presente en la aleación, puede variarse la cantidad de cobre que va a mezclarse. Sin embargo, la cantidad total de cobre en la composición debe ser del 7 % en peso como máximo, ya que una mayor cantidad de cobre tenderá a formar una fase de cobre libre después de la sinterización, lo que puede conducir a corrosión galvánica.

50 En algunos casos, puede preferirse añadir níquel y/o molibdeno a la composición de polvo en lugar de alea el polvo durante la atomización. Con este propósito, se usan polvos puros, tales como polvos de cobre o níquel, o polvos que contienen estos elementos, tales como ferroaleaciones. En cuanto al cobre, dependiendo de la cantidad de níquel y/o molibdeno ya presente en la aleación, puede variarse la cantidad de níquel y/o molibdeno que va a mezclarse. Sin embargo, la cantidad total de níquel y/o molibdeno en la composición debe ser del 9,0 % en peso como máx. para el níquel y del 7,0 % en peso como máx. para el molibdeno.

Opcionalmente, pueden añadirse polvos que contienen boro a la composición, tales como NiB o FeB. El boro induce la sinterización líquida, fomenta la contracción y aumenta la densidad en estado sinterizado. Sin embargo, las altas adiciones tienden a conducir a la formación de boruros frágiles en el material, lo que afecta negativamente a las propiedades mecánicas y frente a la corrosión. Si se añade, el contenido óptimo de boro de la composición es del 0,05 al 0,50 % en peso.

Pueden añadirse otras sustancias, tales como materiales de fase dura y agentes de potenciación de la maquinabilidad, tales como MnS, MoS₂, CaF₂, etc.

Sinterización

La composición de polvo de acero inoxidable se transfiere a un molde y se somete a compactación en frío o en caliente a una presión de compactación de aproximadamente 400 - 2000 MPa. El componente en verde obtenido debe tener una densidad en verde de no menos de 5,6 g/cm³, preferiblemente de entre 6,2 - 7,0 g/cm³. El componente en verde se somete además a sinterización en una atmósfera que contiene el 5 - 100 % en vol. de N₂ a una temperatura de aproximadamente 1000-1400 °C. Para conseguir una mejor resistencia a la corrosión, la temperatura de sinterización debe estar por encima de la temperatura de formación de Cr₂N.

Cambiar la temperatura de sinterización proporciona la posibilidad de regular el contenido de nitrógeno en el material. Aumentar la temperatura tenderá a reducir el contenido de nitrógeno en el material, pero a aumentar el coeficiente de difusión del N en la austenita y fomentar una mejor homogeneización del material. Por el contrario, una menor temperatura de sinterización permitirá insertar una mayor cantidad de nitrógeno en el acero. Teniendo en cuenta las diferencias entre la solubilidad de nitrógeno a diferentes temperaturas, pueden aplicarse etapas adicionales a menores temperaturas para la nitruración y a una mayor temperatura para la homogeneización durante el proceso de sinterización. Por ejemplo, una etapa de nitruración puede llevarse a cabo a 1200 °C durante 1 hora, seguido de una etapa de sinterización a 1250 °C durante 20 minutos. Este procedimiento reduce los óxidos y logra una distribución de nitrógeno más regular en el componente sinterizado. La temperatura de sinterización preferida es de 1100-1350 °C y, más preferiblemente de 1200-1280 °C.

La duración de la sinterización y/o nitruración puede optimizarse dependiendo del tamaño, la forma y la composición química del componente, la temperatura de sinterización y también puede usarse para controlar la cantidad de nitrógeno y la difusión del mismo en el componente. La nitruración + sinterización se realizan, preferiblemente, durante de 10 minutos a 3 horas, más preferiblemente de 15 minutos a 2 horas.

El contenido de nitrógeno del componente terminado también puede regularse cambiando el contenido de nitrógeno en la atmósfera. Por tanto, el nitrógeno en el componente puede regularse, p. ej., 1) controlando el contenido de nitrógeno en el polvo, 2) controlando la temperatura y duración de la sinterización y, opcionalmente, teniendo una etapa de nitruración antes de la sinterización, y 3) controlando el contenido de nitrógeno en la atmósfera durante la nitruración y/o sinterización. La difusión de nitrógeno en la austenita y la homogeneización del material pueden controlarse cambiando la temperatura durante la sinterización y/o nitruración.

Opcionalmente, el componente puede someterse a enfriamiento rápido directamente después de la sinterización. Esto puede ser necesario para suprimir la formación de Cr₂N, específicamente para las aleaciones con bajo contenido de Sn. El enfriamiento rápido de aleaciones según la invención debe realizarse a una velocidad mayor de 5 °C/s, preferiblemente, 10 °C/s y, más preferiblemente a 100 °C/s a temperaturas de desde 1100 hasta 700 °C.

Tratamiento posterior a la sinterización

En lugar de enfriamiento rápido, los componentes sinterizados con bajas adiciones de Si pueden someterse, opcionalmente, a recocido por solubilización a una temperatura mayor de 1000 °C, seguido de enfriamiento rápido en una atmósfera que contiene nitrógeno o enfriamiento rápido para disolver el exceso de Cr₂N.

Los componentes según la invención pueden someterse, opcionalmente, a cualquier tipo de tratamientos mecánicos adecuados para componentes sinterizados y tratamientos adicionales, tales como granallado, recubrimiento de superficies, etc.

Propiedades de los componentes terminados

Este método proporciona nuevos aceros inoxidables de pulvimetalurgia de bajo coste con buena resistencia a la corrosión y alto nivel de propiedades mecánicas. La resistencia a la corrosión obtenida de las piezas sinterizadas se encuentra al mismo nivel que la calidad convencional 316L.

Por ejemplo, pueden lograrse una resistencia a la tracción mayor en aproximadamente el 25 % y un límite de elasticidad mayor en aproximadamente el 70 % para un componente de acero sinterizado que contiene el 18 %

ES 2 869 874 T3

en peso de Cr, el 7 % en peso de Ni, el 0,5 % en peso de Mo y el 0,4 % en peso de N en comparación con el componente fabricado a partir del material de acero en polvo 316L.

El componente comprende nitrógeno para estabilizar las fases austeníticas en la microestructura.

La presencia de estaño reduce la importancia de usar altas velocidades de enfriamiento para lograr una buena resistencia a la corrosión, ya que el estaño suprime la formación de Cr₂N. Preferiblemente, la cantidad total de nitruros de cromo en el acero debe ser como máximo del 2 % en peso, más preferiblemente como máximo el 1 % en peso.

Preferiblemente, el componente de acero inoxidable sinterizado comprende en % en peso: el 10,5 - 30,0 de Cr, el 0,5 - 9,0 de Ni, el 0,01 - 2,0 de Mn, el 0,01 - 3,0 de Sn, el 0,1 - 3,0 de Si, el 0,1 - 1,0 de N, opcionalmente el 7,0 de Mo como máx., opcionalmente el 7,0 de Cu como máx., opcionalmente el 3,0 de Nb como máx., opcionalmente el 6,0 de V como máx., el resto hierro y el 0,5 de impurezas inevitables como máx., y que tiene una microestructura que comprende al menos el 40 % de fase austenítica.

Los costes de fabricación de los componentes de acero de la presente invención son menores que los de calidades dúplex y de austenita convencionales correspondientes.

Los aceros sinterizados de la invención pueden aplicarse como reemplazos de bajo coste de los aceros pulvimetalúrgicos dúplex y austeníticos existentes y usarse como aceros de resistencia a la corrosión de alta resistencia mecánica.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se fabricaron dos polvos, polvos 1 y 2, mediante la técnica de atomización con agua. Como muestras de referencia, se usaron dos polvos convencionales disponibles comercialmente producidos por Höganäs AB. Las propiedades químicas y tecnológicas de los polvos se indican en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1 Composición química de los polvos investigados

	Composición química, %										
	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Sn	N	C	O	S
Polvo 1	18,36	7,23	0,52	0,09	0,87	0,01	-	0,032	0,014	0,22	0,004
Polvo 2	17,73	7,65	0,5	0,11	0,71	1,01	1,49	0,043	0,013	0,2	0,004
316L	17	12,7	2,2	0,1	0,8	-	-	0,06	0,02	0,26	0,004
Cold 100	19	19,1	6,4	0,1	0,9	-	-	0,03	0,013	0,20	0,004

Tabla 2. Análisis granulométricos y propiedades de los polvos

	Análisis granulométrico, %							AD (Densidad aparente), g/cm ³	Flujo, c/50 g
	+212	-212+180	-180+150	-150+106	-106+75	-75+45	-45		
Polvo 1	0	0	1,2	11,3	19,4	30,6	36,9	2,67	33,8
Polvo 2	0	0,1	1	10,9	18	29,7	39,7	2,66	32,59
316L	0	0	0,5	5,3	49,2		45	2,69	29
Cold 100	0	0	0,5	4,72	51,78		43	2,67	29

Se mezclaron los polvos 1 y 2 con el 1 % de cera de amida PM como lubricante. Se usaron barras de TS convencionales, según la norma SS-EN ISO 2740, como muestras para las investigaciones. Se compactaron las muestras hasta una densidad de 6,4 g/cm³. La presión de compactación se indica en la Tabla 3

Tabla 3. Presión de compactación para los materiales investigados

N	Composición de mezcla	Densidad en verde, g/cm ³	Presión de compactación, MPa
1	Polvo 1 + 1 % en peso de cera de amida PM	6,4	690
2	Polvo 2 + 1 % en peso de cera de amida PM	6,4	780

Se llevaron a cabo dos ensayos de sinterización con los polvos investigados según las condiciones presentadas en la Tabla 4. La atmósfera de sinterización fue el 50 % de H₂ + el 50 % de N₂ durante todo el ciclo de sinterización. Se

sinterizaron las muestras de referencia en hidrógeno puro a una temperatura de 1250 °C, 30 min seguido de enfriamiento convencional.

Tabla 4 Condiciones de sinterización durante el proceso de sinterización

	Sinterización 1	Sinterización 2
Deslubricación	540 °C, 10 min	540 °C, 10 min
Nitruración	1200 °C, 60 min	1200 °C, 60 min
Sinterización	1250 °C, 30 min	1250 °C, 30 min
Enfriamiento	Enfriamiento rápido	Enfriamiento convencional
Atmósfera de sinterización	50 % de H ₂ + 50 % de N ₂	50 % de H ₂ + 50 % de N ₂

La microestructura de los aceros 2 y 4 a base del polvo 1 y el polvo 2 se presenta en las figuras 1, 2. Tal como puede observarse en la figura 1, el acero 2 fabricado a partir del polvo 1 mostró un alto grado de sensibilización después de la sinterización en una atmósfera que contiene nitrógeno con enfriamiento convencional. En la figura 2, el acero 4 a base del polvo 2, y que contiene estaño como estabilizador frente a la formación de Cr₂N, muestra una estructura completamente austenítica con pocos nitruros de cromo independientes en los límites de grano.

Las propiedades mecánicas, sometidas a ensayo según la norma SS-EN ISO 10002-1, de los aceros se presentan en la Tabla 5. Se evaluó la resistencia a la corrosión mediante el ensayo de inmersión en disolución acuosa de NaCl al 5 %. Se usaron partes de las barras de TS como muestras. Se usaron cuatro piezas de cada material en el ensayo de corrosión. Se determinó el tiempo de la primera aparición de corrosión (clasificación B) para cada material.

Tabla 5 Propiedades de los componentes sinterizados

Acero n.º	Polvo	Ensayo de sint.	SD, g/cm ³	Contenido de nitrógeno, % en peso	Rm, MPa	R _{0,2} , MPa	A, %	Resistencia a la corrosión, tiempo [h] para la clasificación "B"
1	Polvo 1:	1	6,75	0,567	522	361	11,8	8
2	Polvo 1:	2	6,69	0,841	548	376	3,8	2
3	Polvo 2	1	6,86	0,405	509	350	14,1	150
4	Polvo 2	2	6,85	0,415	507	360	11,7	150
5	316L	Ref.	6,73	0,0235	320	176	18,2	50
6	Cold 100	Ref.	6,78	0,0335	343	211	11,5	150

SD - Densidad en estado sinterizado

Rm - Resistencia a la rotura por tracción

R_{0,2} - Límite de elasticidad

A- Alargamiento.

Tal como puede observarse en la Tabla 5, los aceros 1 - 4, fabricados a partir de los polvos 1 - 2 tienen un límite de elasticidad y una resistencia a la tracción mucho mayores en comparación con los aceros 5 y 6 fabricados a partir de las calidades convencionales 316L, respectivamente, Cold 100.

La resistencia a la corrosión del acero 2 y 3, fabricado a partir de polvo 2, es mejor que el acero 5 fabricado a partir de polvo de calidad 316 L, y comparable con el acero 6 fabricado a partir de la calidad con alta aleación Cold 100.

Sin embargo, los aceros 1 - 2 a base del polvo 1 mostraron sensibilización y resistencia a la corrosión deficiente, aun cuando el nivel de sensibilización fue mucho menor para el acero, sinterizado con enfriamiento rápido.

Ejemplo 2

Se fabricó el polvo 3 mediante la técnica de atomización con agua. Como muestras de referencia se usaron polvos convencionales producidos por Höganäs AB. Las propiedades químicas y tecnológicas de los polvos se indican en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6. Composición química de los polvos investigados

Marca	Composición química, %										
	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Sn	N	C	O	S
Polvo 3	18,0	5,3	-	-	0,65	1,03	0,41	0,26	0,058	0,26	0,003
316L	17	12,7	2,2	0,1	0,8	-	-	0,06	0,02	0,26	0,004
Cold 100	19	19,1	6,4	0,1	0,9	-	-	0,03	0,013	0,20	0,004

El tamaño de partícula de los polvos fue menor de 150 µm.

5 Se mezclaron los polvos con el 1 % de cera de amida PM como lubricante. Se usaron barras de TS convencionales como muestras para las investigaciones. Se compactaron las muestras hasta una densidad de 6,4 g/cm³. La presión de compactación para el material desarrollado se indica en la Tabla 7.

10 Tabla 7 Presión de compactación para el material investigado

N	Composición de mezcla	Densidad, g/cm ³	Presión de compactación, MPa
1	Polvo 3 + 1 % de cera de amida PM	6,4	750

Se llevaron a cabo dos ensayos de sinterización con los polvos investigados según las condiciones presentadas en la Tabla 8. Los dos ensayos diferían en la composición de la atmósfera de sinterización.

15 Tabla 8 Condiciones de sinterización durante el proceso de sinterización

	Sinterización 3	Sinterización 4
Deslubricación	540 °C, 10 min	540 °C, 10 min
Sinterización/nitruración	1250 °C, 45 min	1250 °C, 45 min
Enfriamiento	Enfriamiento convencional	Enfriamiento convencional
Atmósfera de sinterización	25 % de N ₂ + 75 % de H ₂	10 % de N ₂ + 90 % de H ₂

20 Se sinterizaron muestras de referencia en hidrógeno puro a una temperatura de 1250 °C, 30 min seguido de enfriamiento convencional.

La microestructura del material elaborado a partir del polvo 3 según el primer ensayo de sinterización, sinterización 1 de la Tabla 8, se muestra en la figura 3. Esta muestra mostró una microestructura completamente austenítica con algunas nitruros en los límites de grano, pero no se observaron nitruros laminares.

25 Por otra parte, cuando se sinteriza en la atmósfera que contiene el 10 % de N₂ y el 90 % de hidrógeno (“sinterización 3” de la Tabla 8) el material muestra una microestructura de austenita - ferrita de fase dual. La microestructura se muestra en las figuras 4a y 4b con diferentes niveles de aumento. La cantidad de ferrita es de aproximadamente el 8 al 10 %, los límites de grano están libres de nitruros.

30 Las propiedades mecánicas, sometidas a ensayo según la norma SS-EN ISO 10002-1, de las muestras se presentan en la Tabla 9.

35 Se evaluó la resistencia a la corrosión mediante un ensayo de inmersión en disolución acuosa de NaCl al 5 %. Se usaron partes de las barras de TS como muestras. Se usaron tres piezas de cada material en el ensayo de corrosión. Se determinó el tiempo de la primera aparición de corrosión (clasificación B) para cada material. Los resultados del ensayo de inmersión se presentan en la figura 5 y la Tabla 9. Las diferentes muestras son la muestra I que es el polvo 3 sinterizado en las condiciones descritas como “sinterización 3” en la Tabla 8. Además, la muestra II es el polvo 3 sinterizado en las condiciones descritas como “sinterización 4” en la Tabla 8.
40 Se sinterizaron dos muestras de referencia III y IV de calidades convencionales 316L, respectivamente, Cold 100 en hidrógeno puro a una temperatura de 1250 °C, 30 min seguido de enfriamiento convencional.

Tabla 9 Propiedades en estado sinterizado de los materiales investigados

Muestra	Material	Ensayo de sint.	SD, g/cm ³	Contenido de nitrógeno, %	Rm, MPa	R _{0,2} , MPa	A, %	Resistencia a la corrosión, tiempo [h] para la clasificación
---------	----------	-----------------	-----------------------	---------------------------	---------	------------------------	------	--

ES 2 869 874 T3

								“B”
I	Polvo 3	1	6,87	0,4	534	360	12,9	44
II	Polvo 3	2	6,83	0,3	520	317	17,9	70
III	316L	Ref.	6,73	0,0235	320	176	18,2	40
IV	Cold 100	Ref.	6,78	0,0335	343	211	11,5	>150

SD - Densidad en estado sinterizado

Rm - Resistencia a la rotura por tracción

R_{0,2} - Límite de elasticidad

A- Alargamiento.

5

Tal como puede observarse en la Tabla 9, el acero desarrollado (polvo 3) presenta una resistencia mecánica mucho mayor en comparación con las calidades convencionales 316L y Cold 100. A partir de la figura 5 y la Tabla 9 puede observarse que la resistencia a la corrosión del material desarrollado (muestras I y II) es similar o mayor que la resistencia a la corrosión del acero inoxidable sinterizado con hidrógeno 316L (muestra III), dependiendo de la atmósfera de sinterización. La muestra II sinterizada en una atmósfera que contiene el 10 % de N₂ mostró una mejor resistencia a la corrosión que la muestra I sinterizada en una atmósfera que contiene el 25 % de N₂, fabricándose ambas muestras a partir del polvo 3. La muestra II mostró una mejor resistencia a la corrosión debido a que se indican muchos menos nitruros en la microestructura después de la sinterización.

10

REIVINDICACIONES

1. Un polvo de acero inoxidable atomizado con agua, que comprende en % en peso:
- 5 el 10,5 - 30,0 de Cr
el 0,5 - 8,5 de Ni
el 0,01 - 2,0 de Mn
el 0,01 - 3,0 de Sn
el 0,1 - 3,0 de Si
- 10 el 0,01 - 0,4 de N
el 0,01 - 1,5 % de Mo
opcionalmente el 7,0 de Cu como máx.
opcionalmente el 3,0 de Nb como máx.
opcionalmente el 6,0 de V como máx.
- 15 siendo el resto hierro y el 0,5 de impurezas inevitables como máx.
2. Un polvo de acero inoxidable atomizado con agua según la reivindicación 1 en donde el Cu está comprendido en una cantidad de 7,0 %, en peso como máx.
- 20 3. Un polvo de acero inoxidable atomizado con agua según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en donde el contenido de Mn es entre el 0,01 - 0,50 % en peso.
4. Un polvo de acero inoxidable atomizado con agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde el contenido de Sn es de 0,10 - 2,0 %, en peso.
- 25 5. Un polvo de acero inoxidable atomizado con agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en donde el contenido de N es de 0,01 - 0,10 % en peso.
- 30 6. Un polvo de acero inoxidable atomizado con agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en donde el contenido de Si es de 0,3 - 0,9 %, en peso.

Fig. 1

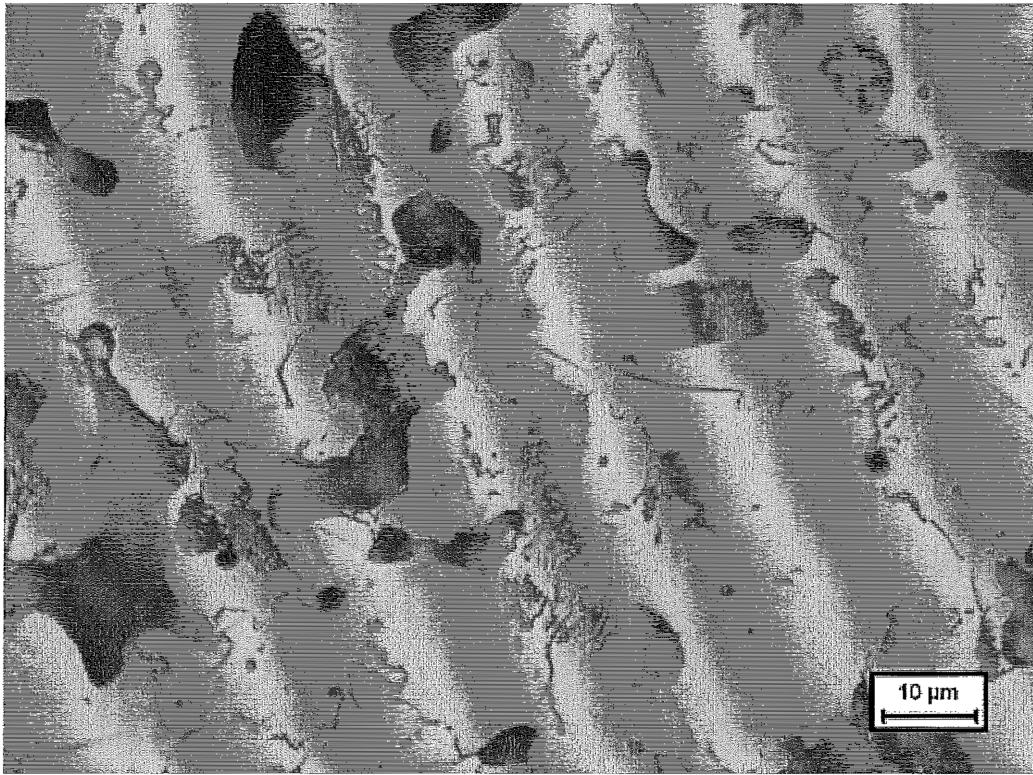


Fig. 2

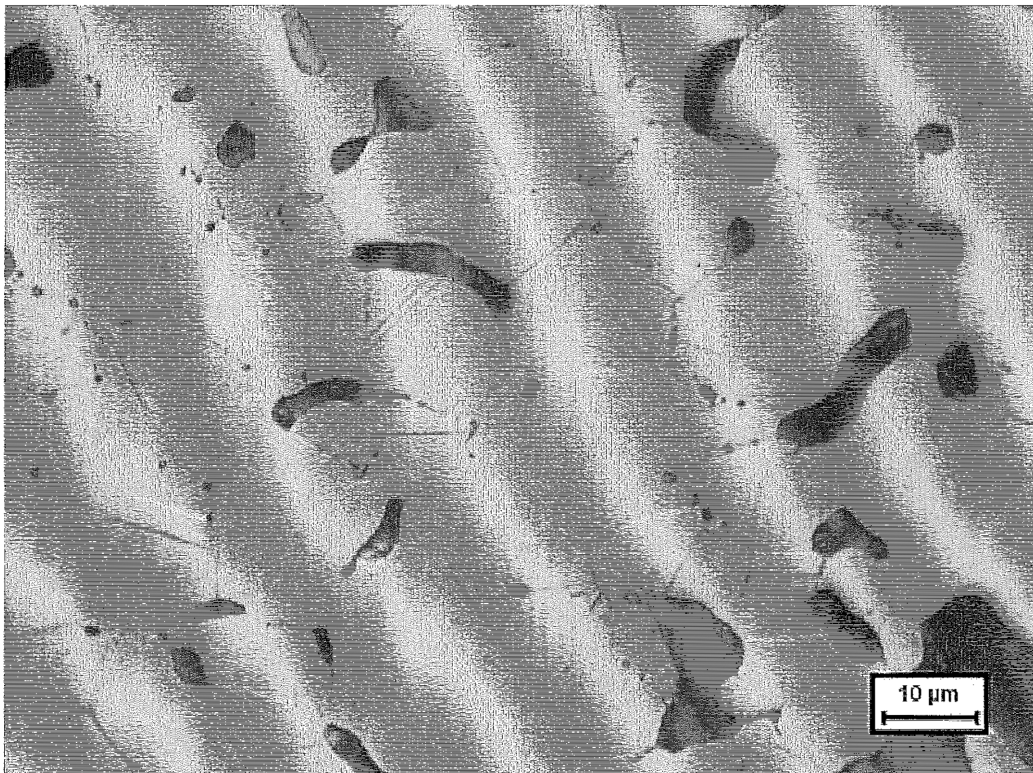


Fig. 3

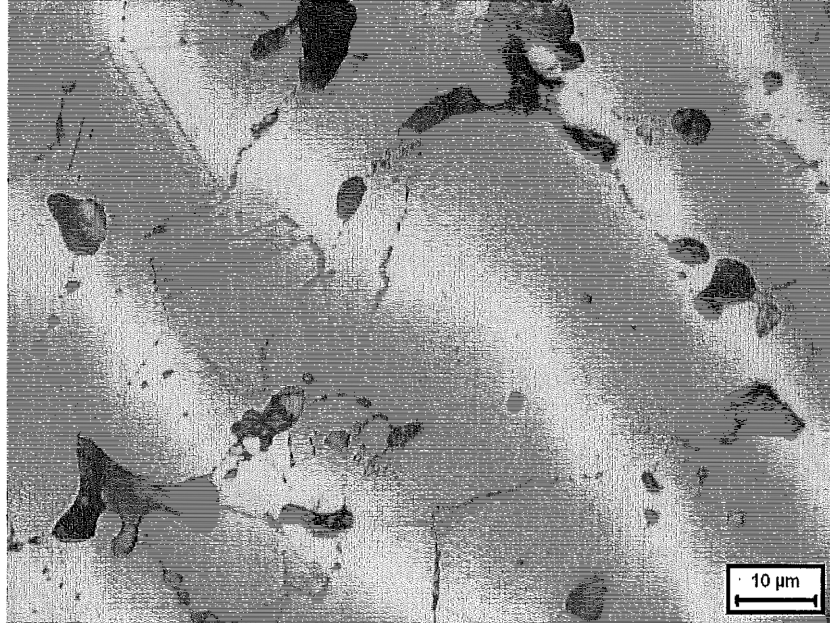


Fig. 4a

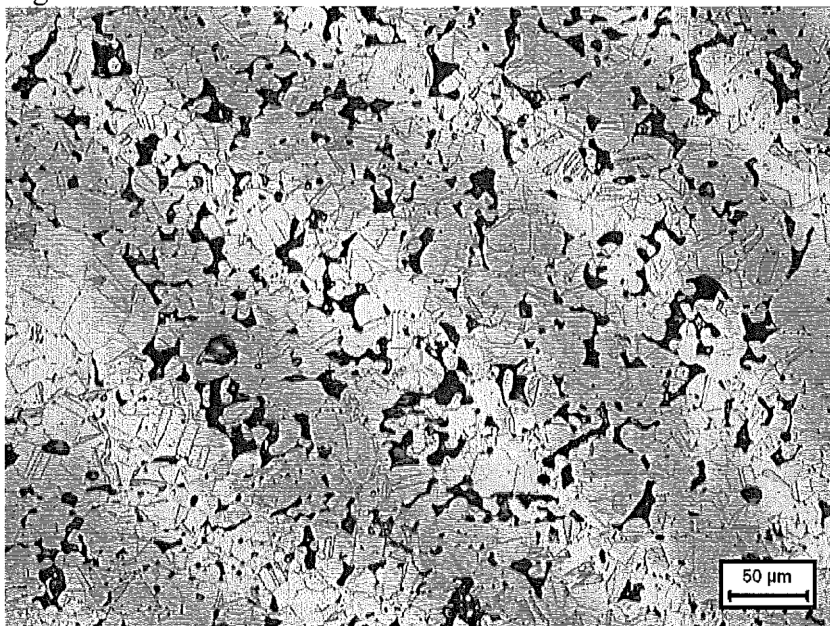
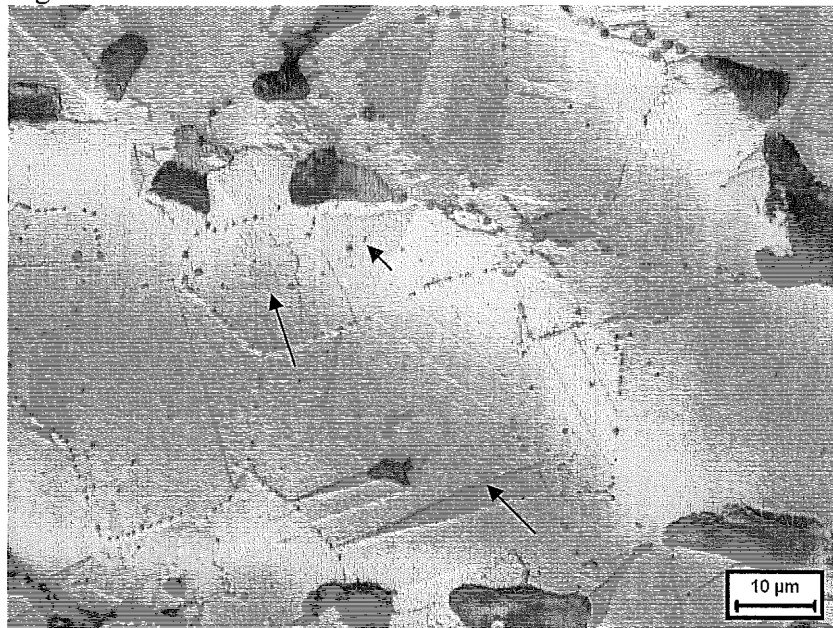


Fig. 4b



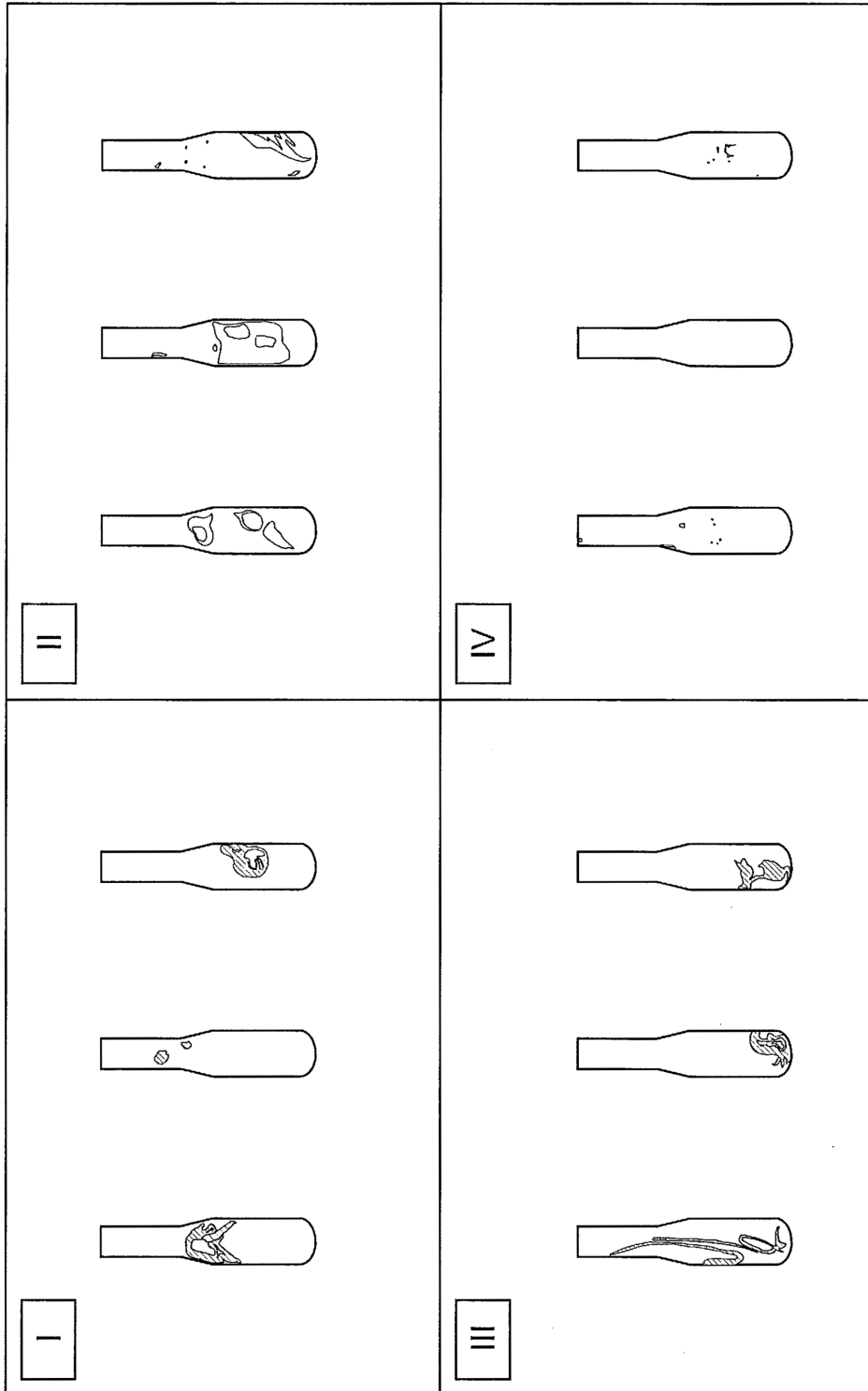


Fig. 5