

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 999 375**

51 Int. Cl.:

C22C 38/08	(2006.01)	C21D 6/02	(2006.01)	C22C 30/00	(2006.01)
C22C 38/12	(2006.01)	C21D 7/06	(2006.01)		
C22C 38/10	(2006.01)	C21D 8/00	(2006.01)		
C22C 38/00	(2006.01)	C21D 8/02	(2006.01)		
C22C 38/06	(2006.01)	C21D 9/00	(2006.01)		
C22C 38/02	(2006.01)	C21D 9/30	(2006.01)		
C22C 38/18	(2006.01)	C21D 9/46	(2006.01)		
C22C 38/16	(2006.01)	C22B 9/18	(2006.01)		
C22C 38/14	(2006.01)	C22B 9/20	(2006.01)		
C21D 6/00	(2006.01)	C22C 1/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2016** **PCT/IB2016/052331**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016** **WO16170519**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2016** **E 16720569 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2024** **EP 3286349**

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

30 Prioridad:

23.04.2015 WO PCT/IB2015/052975

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

25.02.2025

73 Titular/es:

APERAM (100.00%)
12C rue Guillaume Kroll
1882 Luxembourg, LU

72 Inventor/es:

PERRIN GUERIN, VALÉRIE;
PINTON, GILLES;
BORDAS, ANGÉLINE y
VALLADE, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 999 375 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, pieza realizada en este acero y su procedimiento de fabricación

- 5 **[0001]** La invención se refiere al campo de los aceros llamados «maraging», utilizados en particular para aplicaciones que requieren una o varias de las propiedades siguientes: excelentes propiedades mecánicas (muy buena resistencia a la fatiga, alto límite elástico y alta resistencia a la rotura), simplicidad de tratamiento térmico y estabilidad dimensional, facilidad de soldadura y buena capacidad para el conformado.
- 10 **[0002]** Estos aceros maraging se caracterizan por una estructura martensítica, que se puede envejecer, de manera que, al final de un envejecimiento del acero, se obtiene un endurecimiento por precipitación de fases intermetálicas favorables a la obtención de propiedades mecánicas elevadas.
- [0003]** Tradicionalmente, se conocen aceros maraging de tipo M 250 de composición típica (expresada en
15 porcentajes ponderales, como lo serán todas las composiciones dadas a continuación) Ni = 18 %, Co = 9 %, Ti = 0,45 % (aleación llamada X2NiCoMo18-9-5), siendo el resto generalmente hierro e impurezas resultantes de la elaboración. Se utilizan para realizar, en particular, piezas de altas propiedades, aptas para usarse tanto como piezas macizas (ejes de motores, palas de centrifugadora...) como como piezas de precisión de altas prestaciones: muelles para la relojería, cuchillas para floretes, elementos de correas de transmisión automática de tipo CVT (*Continuous*
20 *Variable Transmission*) para, en particular, automóviles o vehículos en general, o máquinas herramienta u otras máquinas rotativas... En el caso de aplicaciones en espesores finos donde la pieza está sometida a fatiga, es habitual proceder, además del envejecimiento, a un tratamiento superficial de endurecimiento de la pieza por nitruración, carbonitruración, granallado, cementación...
- 25 **[0004]** Por el documento EP-B1-1 339 880, también se conocen aceros martensíticos cuya composición es: Ni = 12 a 24,5 %; Mo = 2,5 %; Co = 4,17 %; Al ≤ 0,15 %; Ti ≤ 0,1 %; N ≤ 30 ppm; Si ≤ 0,1 %; Mn ≤ 0,1 %; C ≤ 50 ppm; S ≤ 10 ppm; P ≤ 50 ppm; H ≤ 3 ppm; a ≤ 10 ppm; siendo el resto Fe e impurezas resultantes de la elaboración, con Ni + Mo comprendido entre 20 y 27 %; Co% x Mo% comprendido entre 50 y 200; Ti% x N% ≤ 2,10⁻⁴, que se producen por procedimientos que incluyen tratamientos de refusión al vacío como la fusión por inducción en vacío o VIM (*Vacuum*
30 *Induction Melting*), o la refusión con arco en vacío o VAR (*Vacuum Argon Remelting*), y en algunos casos combinados con un tratamiento de refusión con escoria conductora o ESR (*ElectroSlag Remelting*). Estos aceros se transforman en caliente y en frío para obtener flejes de poco espesor (hasta 1 mm, por ejemplo). Después de la conformación de la pieza, se procede a un tratamiento de endurecimiento por precipitación que confiere a la pieza sus propiedades mecánicas centrales; un tratamiento de superficie posterior podrá conferir a la pieza propiedades mejoradas en
35 superficie en cuanto a la su resistencia a la fatiga, la fricción estática, la fricción dinámica...
- [0005]** En comparación con los aceros martensíticos previamente conocidos que contienen aproximadamente un 18 % de Ni, un 9 % de Co, un 5 % de Mo, un 0,5 % de Ti y un poco de Al, estos aceros de EP-B1-1 339 880 se distinguen por una resistencia a la fatiga superior, combinada con una limpieza de inclusiones controlada y una
40 resistencia mecánica superior a 2000 MPa (en estado envejecido). De manera más detallada: las propiedades mecánicas sobre el producto laminado en frío contempladas son Ar > 2,5 %, Rp_{0.2} < 1140 MPa, Rm < 1480 MPa; sobre estado envejecido, Rp_{0.2} > 1770 MPa, Rm > 1800 MPa; finalmente, en estado nitrurado, las propiedades observadas son Ar > 1 %; Rm > 1930 MPa.
- 45 **[0006]** También se conocen por el documento EP-B1-2 180 073 aceros maraging de alta resistencia a la fatiga y resistencia a la tracción destinados a correas CVT, con la siguiente composición: C ≤ 100 ppm; Si ≤ 0,1 %; Mn ≤ 0,1 %; P ≤ 0,01 %; S ≤ 50 ppm; Ni = 17 - 22 %; Cr = 0,1-4,0%; Mo = 3,0-7,0 %; Co = 10,0-20,0 %; Ti ≤ 0,1 %; Al ≤ 0,05 %; N ≤ 300 ppm; O ≤ 50 ppm; 0 < B ≤ 0,01 %; una presencia opcional de hasta el 0,01 % de Ca, hasta el 0,005 % de Mg, hasta el 0,01 % de Zr, siendo el resto Fe e impurezas, con Co/3 + Mo + 4Al comprendido entre el 8,0 y 15,0 %.
50 Preferentemente los tratamientos térmicos y termomecánicos realizados les confieren un grano muy fino, de ASTM 10 o más. Los documentos WO 02/40722 A1; JP 2008 088540 A y JP 2007 186780 A también se refieren a aceros martensíticos.
- [0007]** El objeto de la invención es proponer un nuevo tipo de aceros martensíticos que presenta mejores
55 propiedades mecánicas, en particular, los que acabamos de describir. Este nuevo tipo de aceros tendría propiedades optimizadas para diversas aplicaciones. Su mayor resistencia a la tracción y/o mayor resistencia a la fatiga serían propiedades ventajosas deseadas, así como una capacidad para formar, durante un tratamiento de superficie, una capa nitrurada, carbonitrurada, cementada, granallada u otras, capaz de introducir en la superficie tensiones residuales que permitirían retrasar la fisuración bajo esfuerzo cíclico, que sería debida a una compresión de las capas
60 superficiales. El efecto de los tratamientos de superficie también se puede evaluar a través de la dureza conferida al producto en la superficie.
- [0008]** Para este fin, la invención tiene por objeto un acero, un producto de acero, una chapa o fleje laminado en frío, un producto de acero con tratamiento superficial, un eje de turbina o pieza de transmisión y una correa de
65 transmisión según las reivindicaciones.

[0009] Como es de suponer, la invención consiste en combinar una composición de acero martensítico determinada, que proporciona una martensita llamada «suave» debido al bajo contenido de carbono del acero, con una presencia de inclusiones no metálicas (óxidos, sulfuros, nitruros esencialmente) que responden a criterios precisos de cantidad y, preferiblemente, de composición, que puede obtenerse después de una elaboración cuidadosa del metal líquido gracias a una combinación de diferentes procedimientos de elaboración y condiciones controladas por los operarios.

[0010] La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción que aparece a continuación, dada en referencia a las figuras anexas siguientes:

- La figura 1, que muestra los resultados de los ensayos de fatiga realizados en una muestra de referencia y en tres muestras de un acero según la invención;
- La figura 2, que muestra una caracterización de las capas nitruradas por sus tensiones residuales en superficie, realizada en dos muestras de referencia y en tres muestras de un acero según la invención;
- La figura 3, que muestra una caracterización de las capas nitruradas por sus niveles de microdureza en superficie, realizada en dos muestras de referencia y en tres muestras de un acero según la invención.

[0011] La composición del acero (en porcentajes ponderales) está motivada por las siguientes consideraciones.

[0012] El contenido de Ni debe estar comprendido entre el 10,0 % y el 24,5 %, preferentemente entre el 12,0 % y el 24,5 %. Debido a esta condición:

- por una parte, se obtiene mediante los tratamientos térmicos habituales una estructura martensítica; un contenido de Ni superior al 24,5 %, combinado con los contenidos de los demás elementos, no permitiría obtener tal estructura;
- por otra parte, se obtiene tras el endurecimiento por precipitación de las propiedades de ductilidad, dilatación, límite elástico, tenacidad K1C especialmente favorables para las aplicaciones previstas; un contenido mínimo de Ni del 10,0 %, asociado a proporciones definidas de Co, Mo y otros elementos metálicos, es adecuado para este resultado. Se prefiere un contenido mínimo de Ni del 12,0 % para obtener este efecto de forma satisfactoria.

[0013] El contenido de Mo está comprendido entre el 1,0 y el 12,0 %. Este elemento permite el endurecimiento estructural al formar, durante el envejecimiento, compuestos intermetálicos Fe_2Mo , $MoNi_3$ y otros, finos y dispersos. De manera idónea, el contenido de Mo será de entre 2,5 y 9,0 % para obtener a la vez un efecto muy significativo del Mo y de los intermetálicos de tamaño óptimo para garantizar la homogeneidad de las propiedades mecánicas.

[0014] Mo también interviene en la constitución y las propiedades de las capas nitruradas que contienen precipitados finos y dispersos de diferentes naturalezas según las condiciones de la nitruración (precipitados de tipos Mo_2N , $Fe_xMo_yN_z$...).

[0015] El contenido de Ni + Mo debe ajustarse según las temperaturas de transformación martensítica M_s (inicio de transformación), M_f (fin de transformación) necesarias para obtener y mantener una estructura martensítica y una estabilidad dimensional, teniendo en cuenta las aplicaciones previstas para los futuros productos y las temperaturas de uso que impondrán. Por ejemplo, en aplicaciones a baja temperatura, se busca que la temperatura M_s sea superior a 100 °C, y una suma de Ni + Mo entre 18,0 % y 27,0 % resulta favorable en este sentido. Las M_s se calculan según la fórmula siguiente:

$$M_s = - 29 Ni\% + Mo\% + 890^{\circ}C,$$

para Co = 9-16 % y para contenidos de Cr, Al y Ti muy bajos, estos elementos tienen una influencia marcada en las M_s , ya que, de todos modos, esta temperatura puede evaluarse por la experiencia.

[0016] M_f se deduce fácilmente por la experiencia.

[0017] El contenido de Co está comprendido entre el 1,0 y el 25,0 %. Este elemento estabiliza la estructura martensítica, eleva las temperaturas de solidificación y participa indirectamente en el endurecimiento, favoreciendo la precipitación de los intermetálicos. Si se añade demasiado, las propiedades del acero y las condiciones de su aplicación pueden modificarse significativamente y la adición se vuelve costosa.

[0018] Si Co es relativamente bajo, se debe completar su acción mediante la adición de uno o varios de los elementos de endurecimiento Si, Mn, Cu, W, V, Nb, Zr, C.

[0019] La consecuencia de este requisito sobre la necesidad de tener cantidades suficientes de Co es que la suma de Mo + Co + Si + Mn + Cu + W + V + Nb + Zr + Ta + Cr + C debe estar comprendida entre el 20,0 y el 29,0 %. Esto implica que si el contenido de Co es inferior al 8 %, siempre se deberá añadir al menos un elemento de entre Si,

Mn, Cu, W, V, Nb, Zr, Ta, Cr, C (dentro de los límites descritos en otros lugares), teniendo en cuenta que Mo nunca es superior al 12 %.

5 **[0020]** El límite inferior del 20,0 % se justifica por la obtención de un efecto de endurecimiento suficiente. Por encima del 29,0 %, las propiedades magnéticas y las condiciones de aplicación del material se ven significativamente modificadas. Preferentemente, el límite inferior será del 22,0 % o, mejor, del 22,5 %, para obtener las propiedades máximas al final del envejecimiento y los valores de uso requeridos para las aplicaciones más exigentes previstas.

10 **[0021]** Los contenidos de Ni, Co, Mo también dependen unos de otros, ya que:
 - el Ni mejora la ductilidad (a bajas temperaturas en particular), y permite regular la dilatación y el módulo de elasticidad; también tiene un efecto sobre la tenacidad y la relación Re/Rm; sus contenidos están restringidos: en el límite inferior para beneficiarse de las propiedades favorables que se han citado (en general, desde el 5 % para las aleaciones), y en el límite superior para no obstaculizar la transformación martensítica debido a su carácter gammagénico; para este
 15 propósito, también se debe tener en cuenta la influencia de Co y Mo;
 - el Mo se añade con fines de endurecimiento estructural mediante la precipitación de intermetálicos; además, para lograr las propiedades de resistencia a la rotura de las aleaciones maraging, es esencial tener una estructura martensítica envejecida; el Mo interviene en este endurecimiento como se ha dicho anteriormente (a partir del 1 %); su límite se encuentra solo en la formación de fases que generan fragilidad (fases de Laves, σ , μ , τ , δ ...), que pueden
 20 estar asociadas a segregaciones locales, y el límite superior es del 12 %; el Mo también contribuye a la nitruración de las superficies por su afinidad con el nitrógeno (a partir de unos pocos %). Así, con el fin de tener una estructura martensítica envejecida, los elementos Co y Mo actúan conjuntamente en cuanto a la precipitación de fases de endurecimiento, pero de manera disociada en cuanto a la estabilización de las estructuras ferríticas; con el fin de unificar estas tendencias, se propone una fórmula que garantiza una temperatura Ms de más de 100 °C, según:
 25
$$\text{Co} + \text{Mo} \geq 20,0 \%, \text{ preferentemente } \geq 21,0 \%, \text{ mejor } \geq 22,0 \%;$$

 y:

$$\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mo} \geq 29 \%, \text{ preferentemente } \geq 41,0 \%.$$

30 **[0022]** El contenido de Al está comprendido entre cantidades traza y el 4,0 %. No es obligatorio añadir Al. Se puede reducir su presencia al nivel de elemento residual, resultante de la cantidad que hubiese sido necesario añadir para la desoxidación inicial del metal líquido al principio de la elaboración, o proceder a una adición voluntaria de Al para obtener propiedades específicas. Por un coste moderado, aumenta la resiliencia y puede contribuir al endurecimiento estructural formando compuestos intermetálicos. Además, limita la oxidación durante la elaboración
 35 del metal líquido y las transformaciones del metal solidificado. Pero hay que evitar la formación de nitruros de Al y de grandes óxidos que contengan Al para no degradar la resistencia a la fatiga y la tenacidad. Preferiblemente, en el acero final debe quedar más del 0,01 % y menos del 1,0 % de Al.

40 **[0023]** El contenido de Ti está comprendido entre cantidades traza y el 0,1 %. Evitando una presencia significativa de Ti (que otros aceros martensíticos exigen), se pretende impedir la formación de nitruros de Ti en el transcurso de la solidificación del metal líquido, que deterioran la resistencia a la fatiga del producto final. En la invención, se obtiene el endurecimiento estructural deseado por otros medios.

45 **[0024]** El contenido de N se impone a un nivel bajo, a saber, como máximo el 0,0050 % (50 ppm), para evitar la formación de nitruros en la medida de lo posible.

[0025] El contenido de Si está comprendido entre el 0,04 % y el 2,0 %. Puede usarse para la desoxidación del metal líquido durante la elaboración, pero hay que tener cuidado de evitar conservar grandes óxidos que contengan Si (como otros desoxidantes) en el acero solidificado final, de ahí el límite superior del 2,0 %. Si se estabiliza la
 50 martensita, aumenta la solubilidad de algunos elementos y, por lo tanto, homogeneiza la estructura. También mejora el límite elástico.

[0026] El contenido de Mn, elemento no obligatorio, está comprendido entre cantidades traza y el 4,0 %, mejor entre el 0,2 % y el 4 %. El Mn mejora las propiedades mecánicas y las posibilidades de trabajo en caliente. El Mn es
 55 también un desoxidante eficaz y puede actuar sobre este punto en sinergia con el Si. Sin embargo, debe limitarse su contenido al 4 % para evitar la formación de grandes precipitados, fases frágiles o fases de bajo punto de fusión. Finalmente, es gammagénico y, por lo tanto, puede obstaculizar la transformación martensítica si está presente en cantidades excesivas.

60 **[0027]** El contenido de C está comprendido entre cantidades traza y el 0,03 %. De este modo, se pretende formar martensita suave, ya que la martensita de carbono es frágil y no permite la conformación necesaria para el producto. También se desea evitar la formación de carburos, que degradarían las propiedades mecánicas.

[0028] El contenido de S está comprendido entre cantidades traza y el 0,0020 %, preferentemente entre trazas
 65 y el 0,0010 %, para no formar sulfuros que degradarían la resistencia a la fatiga si estuvieran presentes en gran

cantidad y de gran tamaño. Además, el S debilita los bordes de los granos al segregarse en ellos, lo que puede provocar la formación de grietas cuando el acero está sometido a esfuerzos. Por lo tanto, se debe evitar la presencia de S disuelta mediante la selección cuidadosa de las materias primas y/o la desulfuración profunda. El contenido máximo tolerable preciso se debe ajustar según las aplicaciones deseadas, de una manera conocida (dentro del límite de 0,002 % como máximo, como se ha indicado anteriormente).

[0029] El contenido de P está comprendido entre cantidades traza y el 0,005 %, preferiblemente menos, para limitar la posibilidad de que se segregue en los bordes de los granos, como el S.

10 **[0030]** El B puede estar presente solo en estado de trazas, pero se prefiere la adición de hasta un 0,01 %. Este elemento favorece el refinamiento de las estructuras y disminuye el tamaño del grano. Es bueno para las propiedades mecánicas, pero no hay que añadir demasiado para no perder ductilidad.

15 **[0031]** El contenido de H está limitado a 5 ppm para evitar problemas de fragilidad por hidrógeno. El hecho de realizar uno o varios tratamientos al vacío durante la elaboración del metal líquido y de evitar las contaminaciones posteriores de este por la humedad ambiente, la escoria o las posibles materias añadidas permite generalmente no superar este nivel.

20 **[0032]** El contenido de O tolerable dependería, estrictamente hablando, de las aplicaciones previstas para el producto final, como para los contenidos tolerables de S, B y otros residuos donde los elementos pueden formar precipitados. Pero se fija el contenido máximo tolerable en 25 ppm, como resultado de los procedimientos utilizados durante la elaboración del metal líquido. De este modo, se pretende no tener en el producto final óxidos cuya composición, distribución y tamaño no se podrían controlar.

25 **[0033]** El contenido de Cr está comprendido únicamente en el estado de trazas resultantes de la elaboración. Su presencia debe ser limitada para no rebajar el Ms y correr el riesgo de degradar la calidad de las inclusiones. Pero este aumenta la resistencia a la oxidación y ayuda a la nitruración, por lo que a veces puede haber razones para añadirla voluntariamente. En la invención, no se añade Cr y se deja presente solo en el estado de trazas resultantes de la elaboración. Tales trazas se consideran generalmente contenidos inferiores al 0,10 %, ver por ejemplo el documento EP-B1-1 339 880, citado en la introducción, que dice que dichas «trazas» son el 0,06 %. Se puede reducir el nivel de Cr a valores aún más bajos, mediante una elección muy cuidadosa de las materias primas.

30 **[0034]** El contenido de Cu está comprendido entre cantidades traza y el 2,0 %. La adición, si se produce, debe limitarse, ya que Cu es gammagénico. Pero Cu participa en el endurecimiento y mejora la resistencia a la oxidación, de ahí el posible interés de esta adición.

35 **[0035]** El contenido de W está comprendido entre cantidades traza y el 4,0 %. Por tanto, no es obligatorio y se puede añadir principalmente cuando se desea imponer un contenido en Co, o incluso también en Mo, bastante bajo, como se ha visto anteriormente.

40 **[0036]** El contenido de Zr está comprendido entre cantidades traza y el 4,0 %. Se puede desear añadir este elemento para que contribuya a la desoxidación y a la formación de nitruros finos.

45 **[0037]** El Ca y el Mg pueden encontrarse en el metal debido al desgaste de los materiales refractarios de elaboración, en forma de óxidos o de sulfuros. También se pueden añadir voluntariamente estos elementos para que contribuyan a la desoxidación. El contenido final debe limitarse al 0,1 % de cada uno, con el fin de evitar la formación de óxidos cuyo tamaño y distribución no se podrían controlar.

50 **[0038]** El Nb, Ta y V se pueden añadir hasta un 4,0 % cada uno, para suplir un contenido relativamente bajo de Co y/o Mo, como se ha visto.

[0039] Los elementos no citados están, a lo sumo, presentes solo en estado de impurezas resultantes de la elaboración y no se añaden voluntariamente.

55 **[0040]** Por lo tanto, en comparación con los aceros martensíticos descritos en el documento EP-B1-1 339 880, se tiende a utilizar concentraciones de Co y/o Mo más altas que las que se preferían en su momento.

60 **[0041]** En cuanto a la presencia de inclusiones, el criterio que debe respetarse, según la invención, es que estos, observados mediante análisis de imagen sobre una superficie pulida de 650 mm² si el acero está en forma de una pieza o de una chapa transformada en caliente, y de 800 mm² si el acero está en forma de una chapa laminada en frío, no deben comprender inclusiones no metálicas de diámetro equivalente superior a 10 µm, no debe contener preferentemente inclusiones de tamaño superior a 8 µm; asimismo, en el caso de una chapa transformada en caliente, no comprenderá más de cuatro inclusiones no metálicas de diámetro equivalente a entre 5 y 10 µm por 100 mm² de la chapa transformada en caliente, realizándose la observación mediante análisis de imagen sobre una superficie pulida de 650 mm².

[0042] Las inclusiones no metálicas consideradas son óxidos, sulfuros y nitruros. La presencia de óxidos se controla principalmente mediante la elección de los procedimientos de elaboración (desoxidación controlada del metal líquido, después de lo cual se tiene cuidado de eliminar lo mejor posible las grandes inclusiones, especialmente por el uso de procesos de refusión del electrodo inicialmente fundido a partir del metal líquido). La presencia de sulfuros se controla mediante la imposición de contenidos en S muy bajos, que requieren una elección cuidadosa de las materias primas y/o una desulfuración del metal líquido. La presencia de nitruros se controla mediante la imposición de niveles de N bajos o muy bajos, gracias, por ejemplo, al uso de presiones reducidas durante la elaboración del metal líquido y la refusión del electrodo, así como a la limitación del contenido de Ti del metal.

[0043] Los aceros según la invención se preparan, por ejemplo, por las siguientes vías.

[0044] El acero, inicialmente elaborado en estado líquido para ajustar su composición a los elementos esenciales, se vierte a continuación en forma de electrodos de refusión. Estos electrodos son:

- o bien refundidos una vez al vacío (procedimiento VAR, refusión por arco en vacío ampliamente conocido), o bajo escoria electroconductora (procedimiento ESR, refusión con escoria conductora, ampliamente conocido), para formar, después de colada y solidificación del acero líquido, lingotes, palanquillas o planchas;
- o bien refundidos varias veces al vacío (VAR) o con escoria electroconductora (ESR) para formar, después del vertido y la solidificación, lingotes o planchas.

[0045] Se realiza así una simple refusión o una refusión múltiple, por ejemplo VAR + VAR o ESR + VAR. Estas refusiones permiten depurar el metal y mejorar la calidad de la solidificación reduciendo las segregaciones y afinando su estructura de solidificación. En particular, la refusión ESR permite reducir eficazmente el contenido de azufre, y la refusión VAR permite reducir eficazmente los contenidos de nitrógeno.

[0046] Los lingotes o planchas se laminan en caliente, después de un calentamiento entre 1050 y 1300 °C, habitualmente alrededor de 1200 °C, para obtener chapas o flejes laminados en caliente de unos pocos milímetros de espesor, por ejemplo de unos 1,5 a 5 mm de espesor.

[0047] Los productos laminados en caliente con este espesor pueden, en determinados casos, utilizarse en estado bruto de laminado en caliente o en estado recristalizado controlado. Eventualmente, de este modo puede producirse una recristalización suficiente durante el laminado en caliente y la colocación del fleje laminado en caliente en forma de bobinas, pero en caso de que sea insuficiente para obtener la microestructura y/o las propiedades mecánicas deseadas, se puede realizar a continuación un recocido de recristalización para ajustar esta recristalización. En este último caso, el experto en la materia sabe cómo establecer los parámetros del recocido de recristalización (temperatura, duración...) para ajustar la microestructura (especialmente el tamaño de grano) y las propiedades mecánicas deseadas.

[0048] Normalmente, después de la laminación en caliente y la eventual recristalización (o incluso otros tipos de tratamientos térmicos), se buscan resistencias a la tracción R_m de 1010 MPa o más, un módulo de Young E de 130 GPa como mínimo y una elongación distribuida A_r del 2 % o más.

[0049] Estos flejes laminados en caliente, y eventualmente tratados térmicamente, pueden también no estar destinados a usarse directamente, para lo que será necesario disminuir su espesor mediante una conformación en frío para las aplicaciones previstas. En este caso, se decapan, luego se laminan en frío, con uno o varios recocidos intermedios entre las diferentes pasadas del laminado en frío, y eventualmente uno o varios recocidos finales de envejecimiento, recristalización, u otros tipos de tratamientos térmicos, o tratamientos de superficie adecuados según la aplicación prevista (que se detallarán a continuación), para obtener flejes laminados en frío de espesor inferior a 2 mm, preferentemente inferior o igual a 1 mm, y por ejemplo de 0,4 mm o de 0,2 mm de espesor.

[0050] El tratamiento de recristalización del fleje laminado en frío se realiza preferiblemente a un espesor tal que el fleje tenga, en ese momento, una tasa de endurecimiento superior al 30 %, mejor, superior al 40 %. Este proporciona al fleje un tamaño de grano de ASTM 8 (diámetro medio de los granos inferior a 20 μm) o más fino, preferiblemente ASTM 10 (diámetro medio de los granos inferior a 10 μm) o más fino (según la norma ASTM E112, para la que se recuerda que la cifra que da el tamaño de grano es tanto más alta cuanto más fino es el grano).

[0051] El tratamiento de recocido destinado a obtener un grano fino se realiza en atmósfera protectora ajustando adecuadamente los parámetros de temperatura y de duración. Estos parámetros dependen de las condiciones particulares de realización del tratamiento térmico, y el experto en la materia sabe determinar estos parámetros en cada caso particular.

[0052] Los requisitos preferentes sobre el tamaño de grano de los productos laminados en frío, que pueden haber sido sometidos a tratamientos térmicos, también se aplican de forma preferente a los productos destinados a usarse en estado laminado en caliente, posiblemente después de un tratamiento térmico.

[0053] Con el fin de mejorar la planitud del fleje y, en caso necesario, perfeccionar la transformación martensítica, este puede someterse además a un laminado en frío final ligero (skin-pass o nivelado) con una tasa de reducción comprendida entre el 1 y el 10 %.

5

[0054] Por lo general, los tratamientos de endurecimiento (envejecimiento) del fleje laminado en frío se realizan preferiblemente a un espesor tal que el fleje laminado tenga, en ese momento, una tasa de endurecimiento superior al 30 % e, idealmente, superior al 40 %.

10 **[0055]** De ese modo se puede cortar una pieza del fleje y darle forma, por ejemplo por plegado, soldadura..., luego someterla a un tratamiento de endurecimiento consistente en mantenerla entre 400 y 600 °C durante 30 min a 5 h. (preferiblemente a 420-550 °C durante 30 min a 2 h, por ejemplo 420 °C durante 30 min o 480 °C durante 2 h).

15 **[0056]** Los productos laminados en caliente también son susceptibles de someterse a un tratamiento de endurecimiento, habitual de los aceros martensíticos, con los beneficios que se esperan normalmente de dicho tratamiento sobre sus propiedades mecánicas.

20 **[0057]** Los productos laminados en frío con posibilidad de tratamiento térmico, según la invención, tienen una resistencia a la tracción R_m de al menos 2270 MPa, un límite elástico convencional $R_{p0.2}$ de al menos 2250 MPa, y una elongación distribuida A_r de al menos 2 %.

25 **[0058]** Estas características también se pueden alcanzar, de manera óptima, en productos laminados en caliente tratados térmicamente de manera adecuada, por ejemplo, si han sufrido una recristalización importante durante la conformación en caliente o durante un tratamiento posterior que haya conducido a dicha recristalización.

30 **[0059]** Los productos se pueden endurecer en superficie (por nitruración, cementación, carbonitruración, granallado...) para aumentar su rendimiento en fatiga. Por lo general, con una exigencia equivalente, los productos así obtenidos pueden tener una duración en fatiga entre 10 000 y 50 000 ciclos superior a los que tienen las aleaciones habituales, o, para una duración igual, soportar una tensión aumentada de más de 50 MPa. La dureza en superficie extrema Hv0,1 puede ser normalmente de al menos 1050 sin que sean necesarios procedimientos y condiciones de nitruración distintos de los procedimientos y condiciones habituales.

35 **[0060]** Se realizaron experimentos con seis muestras de un acero según la invención y con muestras de referencia, cuyas composiciones se resumen en la tabla 1, expresadas en % ponderales o en ppm para algunos elementos. El resto es hierro e impurezas resultantes de la elaboración y que están a un nivel sin importancia para las propiedades consideradas.

Muestra	Ni	Mo	Co	Al	TI	N (ppm)	Si	Mn	C	S	P	B	H ₂ (ppm)	O ppm
Inv. 1	18,20	7,00	17,68	0,083	0,007	19	0,040	0,077	0,002	0,0006	0,0023	0,0005	0,2	5
Inv. 2	18,14	4,96	19,82	0,04	<0,005	28	0,050	0,088	0,003	0,0002	0,0029	<0,0002	<0,2	21
Inv. 3	18,24	7,07	15,78	<0,005	0,007	34	0,049	0,088	0,003	<0,0002	0,0030	0,0004	<0,2	6
Inv. 4	18,12	6,96	16,05	0,026	0,007	18	0,040	0,195	0,002	0,0003	0,0024	0,0002	<0,2	5
Inv. 5	18,15	6,96	20,02	0,018	0,007	24	0,050	0,100	0,003	0,0005	0,0030	0,0003	<0,2	7
Inv. 6	18,24	5,21	18,14	0,030	0,007	22	0,070	0,120	0,002	0,0004	0,0021	0,0004	<0,2	6
Inv. 7	18,3	4,98	20,12	0,02	<0,005	15	0,08	0,600	0,002	0,0003	0,0027	0,0002	<0,2	7
Ref. 1	18,18	5,30	16,41	0,023	<0,005	8	0,068	0,071	0,007	0,0004	0,0022	<0,0002	<0,2	<5
Ref. 2	18,33	4,98	8,99	0,116	0,473	<5	0,047	<0,005	0,006	0,0004	0,0030	<0,0002	<0,2	<5

40

Muestra	Cr	Cu	W	Zr	Ca	Mg	Nb	V	Ta	Mo + Co + Si + Mn + Cu + W + V + Nb+ Zr + Ta + Cr + C	Co + Mo	Ni + Co + Mo	Fe
Inv. 1	0,055	0,056	trazas	<0,002	0,0010	trazas	trazas	trazas	trazas	24,91	24,68	42,88	resto
Inv. 2	0,063	0,069	trazas	<0,002	0,0011	trazas	trazas	trazas	trazas	25,05	24,78	42,92	resto
Inv. 3	0,069	0,063	trazas	<0,002	0,0011	trazas	trazas	trazas	trazas	23,12	22,85	41,09	resto
Inv. 4	0,030	0,056	trazas	<0,002	0,0010	trazas	trazas	trazas	trazas	23,3	23,01	41,13	resto
Inv. 5	0,040	0,056	trazas	<0,002	0,0010	trazas	trazas	trazas	trazas	27,2	26,98	45,13	resto
Inv. 6	0,050	0,056	trazas	<0,002	0,0010	trazas	trazas	trazas	trazas	23,6	23,35	41,59	resto
Inv. 7	0,050	0,056	trazas	<0,002	0,0010	trazas	trazas	trazas	trazas	25,9	25,10	43,4	resto
Ref. 1	0,067	0,065	trazas	<0,002	<0,0005	trazas	trazas	trazas	trazas	21,92	21,71	39,89	resto
Ref. 2	0,065	0,005	trazas	<0,002	0,0006	trazas	trazas	trazas	trazas	14,10	13,97	32,3	resto

Tabla 1: Composiciones de las muestras probadas

5 **[0061]** Las elaboraciones de los aceros según la invención y de los aceros de referencia, de los que se han tomado las muestras de la tabla 1, se han realizado según el esquema siguiente, de manera que se obtienen flejes de 0,4 mm de espesor.

10 **[0062]** Para la Ref. 1 y 2 y para Inv. 1,5 y 7, se elaboró el acero en cuchara, luego se aplicaron los procedimientos VIM y luego VAR.

[0063] Para Inv. 2, 3, 4 y 6, se elaboró el acero en cuchara, luego se aplicó el proceso VIM y luego el proceso ESR.

15 **[0064]** Posteriormente, los lingotes VAR o ESR se transformaron en plancha, mediante *blooming* con una reducción de espesor que los lleva a entre 200 y 100 mm (normalmente 160 mm).

20 **[0065]** A continuación, las planchas se laminaron en caliente hasta el espesor de 3,5 mm, después de un calentamiento a aproximadamente 1300 °C. El metal se decapó y se laminó en frío hasta un espesor de 0,4 mm. El recocido de austenización o de disolución, el recocido de recristalización y el recocido de envejecimiento se realizaron respectivamente a entre 800 y 1000 °C durante 15 a 60 minutos, después entre 350 y 600 °C durante 30 minutos a 240 minutos y entre 420 y 510 °C durante 30 a 90 minutos.

25 **[0066]** En la tabla 2 se presentan las densidades de las inclusiones de cada muestra de la tabla 1, al final del laminado en caliente. Se evaluaron primero según la norma DIN 50602-M y luego se refinaron en el recuento mediante análisis de imágenes en microscopía óptica en superficies de 650 mm² de muestras de flejes laminados en caliente de 3,5 mm de espesor. A continuación, estas densidades se redujeron a una superficie de 100 mm² de muestra. Debe entenderse que por «diámetro» de las inclusiones, se quiere decir «diámetro equivalente», es decir, el de una inclusión que sería de sección circular y tendría la misma superficie que la inclusión observada, si esta tiene una sección más compleja que la de un simple círculo. Además, dado que el análisis de imagen óptico solo distingue contrastes de colores y no diferencia la composición de las inclusiones, en la tabla siguiente, las inclusiones llamadas «TiN» son las inclusiones de contraste de color naranja por experiencia del experto en la materia (lo que se puede verificar *a posteriori* en microscopía electrónica de barrido). Las inclusiones calificadas como «óxidos» son las inclusiones de contrastes grises en microscopía óptica (estas inclusiones son efectivamente óxidos o, incluso, en menores proporciones, sulfuros o inclusiones mixtas óxidos-sulfuros). Estos análisis son habituales para los expertos en la materia y se realizan, en el presente caso, con análisis en microscopía electrónica de barrido automatizado.

Tabla 2: Densidades de las inclusiones de las diversas muestras laminadas en caliente probadas, reducidas a una densidad de partículas por 100 mm²

Muestra	Inclusiones de TiN > 10 µm	Inclusiones de TiN de 5 a 10 µm	Inclusiones de óxidos > 10 µm	Inclusiones de óxidos de 5 a 10 µm
Inv. 1	0,0	0,0	0,0	3,1
Inv. 2	0,0	0,0	0,0	2,3
Inv. 3	0,0	0,0	0,0	1,6
Inv. 4	0,0	0,0	0,0	1,9
Inv. 5	0,0	0,0	0,0	3,6
Inv. 6	0,0	0,0	0,0	2,1
Inv. 7	0,0	0,0	0,0	1,7
Ref. 1	0,0	0,0	0,0	8,9
Ref. 2	0,8	40,8	No medido	No medido

[0067] Estos resultados muestran que en el caso de las muestras según la invención, se tienen densidades 5 bajas de inclusiones y una ausencia completa de inclusiones de tamaño relativamente importante, es decir, superior a 10 µm. Estas grandes inclusiones también están ausentes de la muestra de referencia 1, pero el número de pequeñas inclusiones de óxidos (5 a 10 µm de diámetro) es significativamente mayor que en el caso de las muestras según la invención, lo que es desfavorable para las propiedades mecánicas y no corresponde a la densidad de inclusiones óptima prevista. En cuanto a la muestra de referencia 2, contiene una densidad de nitruros demasiado 10 elevada, incluidos nitruros de tamaño superior a 10 µm. Esta característica es, por sí sola, es un obstáculo para alcanzar el objetivo buscado de una excelente resistencia a la fatiga, por lo que no se ha considerado útil analizar los óxidos de esta muestra.

[0068] La tabla 3 muestra el tamaño máximo de las inclusiones observadas en superficies de 650 mm² de las 15 muestras anteriores laminadas en caliente.

Tabla 3: Tamaño máximo de las inclusiones observadas en muestras de 650 mm² de las diversas muestras laminadas en caliente probadas

Muestra	Tamaño de la inclusión más grande (µm)	Naturaleza de la inclusión más grande
Inv. 1	6,18	óxido
Inv. 2	6,12	óxido
Inv. 3	5,71	óxido
Inv. 4	6,54	óxido
Inv. 5	7,32	óxido
Inv. 6	6,12	óxido
Inv. 7	8,78	óxido
Ref. 1	7,76	óxido
Ref. 2	10,60	TiN

[0069] Por lo tanto, las muestras según la invención solo comprenden inclusiones de pequeño diámetro y en 20 muy pequeño número. En particular, no hay nitruro de Ti, lo que se debe relacionar específicamente con la ausencia de Ti y el contenido muy bajo de N. Ocurre lo mismo con la muestra de referencia 1, aunque la densidad de inclusiones y el diámetro de las inclusiones más grandes son un poco más altos que en el caso de la invención. En cuanto a la muestra de referencia 2, se confirma que los nitruros (de Ti, principalmente) son preponderantes y están presentes en 25 forma de inclusiones poco dúctiles y de tamaño a menudo excesivo para que se puedan alcanzar los objetivos de una excelente resistencia a la fatiga.

[0070] Las observaciones mediante microscopía óptica y electrónica han mostrado también que la presencia de inclusiones de todo tipo de diámetro equivalente de menos de 5 µm era escasa, especialmente para la muestra 30 Inv. 3 que es también la que contiene menos óxidos de 5-10 µm.

[0071] El experto en la materia sabe que la transformación en frío solo afectará al tamaño de las inclusiones a la baja, eventualmente fraccionándolas, pero no puede en ningún caso aumentar estas proporciones.

5 **[0072]** Por último, el conjunto de inclusiones se caracterizó más específicamente por el recuento y análisis automatizados en microscopia electrónica de barrido con cañón de emisión de campo (MEB FEG) en superficies de 200 a 2 mm² (con aumentos respectivos de x300, x1000, x10 000), y sus densidades de superficie evaluadas.

[0073] Las aleaciones según la invención, así como la aleación de referencia 1, presentan la ventaja, por su
10 composición química intrínseca, de no formar nitruros durante las elaboraciones y de permitir controlar el tamaño y la naturaleza de las inclusiones residuales, en particular de los óxidos. Gracias a un cuidadoso control de las materias primas utilizadas y a los procesos de elaboración aplicados, que proporcionan bajos contenidos en elementos residuales N, S y P, y gracias a una desoxidación del metal líquido, las partículas de óxidos formadas son de tamaños limitados, inferiores a 10 µm, preferentemente inferiores a 8 µm, y de composiciones adecuadas obtenidas por las
15 gamas de elaboración descritas. Se forman preferentemente óxidos a base de aluminio, por ejemplo, óxidos mixtos de Al y Mg (este elemento proviene inevitablemente de las escorias y de los materiales refractarios de los recipientes de elaboración), y también, eventualmente, de alúmina en proporción variable.

[0074] La proporción en fracción volumétrica de estas familias de óxidos a base de aluminio o que los contienen
20 en cantidad considerable es superior al 30 %, sabiendo que:

- los óxidos de tipo alúmina pura se distinguen por tener un contenido en Al superior al 35 % y de O inferior al 65 % (contenidos medidos por espectroscopia de dispersión de energía o EDX);
- los óxidos que contienen magnesio se distinguen en análisis por EDX por la presencia de Mg en más del 1,5 %, de
25 Al en más del 10 % y de O en más del 60 %; esta última familia puede contener proporciones menores de Ca o de Si, o estar asociada a sulfuros de pequeños tamaños.

[0075] Las propiedades mecánicas importantes de las diversas muestras (excepto las propiedades en fatiga, que se verán más adelante) se resumen en las tablas 4, 5 y 6, la tabla 4 relativa a las muestras en la etapa laminada
30 en caliente, la tabla 5 relativa a las muestras en estado laminado en frío, antes del recocido de envejecimiento que provoca el endurecimiento por precipitación, y la tabla 6 correspondiente al estado laminado en frío y envejecido. Las propiedades se midieron tanto en el sentido longitudinal con respecto a la dirección de laminación del fleje como en el sentido transversal, perpendicular a dicha dirección de laminación. Estas propiedades son el módulo de Young E (para muestras laminadas en caliente), la dureza Vickers HV 1 (para muestras laminadas en frío, no envejecidas y
35 envejecidas), el límite elástico convencional Rp_{0,2} (expresado en MPa), la resistencia mecánica máxima a la tracción Rm (expresada en MPa), el alargamiento a la ruptura A, el alargamiento distribuido Ar (expresado en % y medido a partir de probetas de longitud L₀ igual a 5,65 veces la raíz cuadrada de la sección inicial S₀) y la elongación total At.

Tabla 4: Propiedades mecánicas de las muestras en estado laminado en caliente

Muestra		E (MPa)	Rp _{0,2} (MPa)	Rm (MPa)	Ar (%)	At (%)
Inv. 1	Sentido longitudinal	174 285	871	1046	2,5	22,0
	Sentido transversal	163 614	838	1051	3,1	22,6
Inv. 2	Sentido longitudinal	176 466	868	1013	2,0	20,2
	Sentido transversal	172 838	860	1018	2,0	20,7
Inv. 3	Sentido longitudinal	157 539	843	1048	3,7	22,5
	Sentido transversal	131 607	751	1046	3,2	18,8
Inv. 4	Sentido longitudinal	149 278	837	1047	3,5	20,6
Inv. 5	Sentido longitudinal	174 658	862	1020	2,1	20,5
Inv. 6	Sentido longitudinal	166 634	841	1045	2,6	18,6
Inv. 7	Sentido longitudinal	177 206	870	1015	2,0	20,4

(continuación)

Muestra		E (MPa)	Rp _{0,2} (MPa)	Rm (MPa)	Ar (%)	At (%)
Ref. 1	Sentido longitudinal	173 863	783	1051	1,9	14,6
	Sentido transversal	167 658	757	1053	1,8	14,9

Tabla 5: Propiedades mecánicas de las muestras en estado laminado en frío

Muestra		HV 1	Rp _{0,2} (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
Inv. 1	Sentido longitudinal	385	1358	1378	5,0
	Sentido transversal	394	1417	1451	3,1
Inv. 2	Sentido longitudinal	370	1269	1294	5,6
	Sentido transversal	372	1336	1368	3,3
Inv. 3	Sentido longitudinal	390	1348	1369	4,8
	Sentido transversal	392	1407	1438	3,0
Inv. 4	Sentido longitudinal	391	1354	1375	4,5
Inv. 5	Sentido longitudinal	389	1360	1382	4,8
Inv. 6	Sentido longitudinal	376	1260	1304	5,1
Inv. 7	Sentido longitudinal	374	1276	1318	4,9
Ref. 1	Sentido longitudinal	370	1226	1198	5,7
	Sentido transversal	373	1272	1284	5,2
Ref. 2	Sentido longitudinal	315	987	1021	11,4
	Sentido transversal	318	1022	1058	8,7

5

Tabla 6: Propiedades mecánicas de las muestras en estado laminado en frío y envejecido

Muestra		HV 1	Rp _{0,2} (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
Inv. 1	Sentido longitudinal	669	2329	2353	2,7
	Sentido transversal	671	2349	2373	2,0
Inv. 2	Sentido longitudinal	663	2251	2269	2,7
	Sentido transversal	660	2284	2299	2,3
Inv. 3	Sentido longitudinal	658	2258	2277	2,0
	Sentido transversal	667	2309	2330	2,0
Inv. 4	Sentido longitudinal	660	2260	2278	2,6
Inv. 5	Sentido longitudinal	676	2332	2360	2,1
Inv. 6	Sentido longitudinal	636	2174	2204	2,8
Inv. 7	Sentido longitudinal	666	2276	2302	2,3

(continuación)

Muestra		HV 1	Rp _{0,2} (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
Ref. 1	Sentido longitudinal	621	2101	2132	2,6
	Sentido transversal	624	2139	2159	2,5
Ref. 2	Sentido longitudinal	536	1823	1850	4,9
	Sentido transversal	539	1845	1880	4,8

[0076] Como era previsible, las propiedades mecánicas que son más importantes para las aplicaciones que se prefieren en la invención en el caso de los productos laminados en frío son mucho más favorables después del envejecimiento que después de un simple laminado, y el envejecimiento también permite atenuar fuertemente las diferencias entre los límites elásticos, las resistencias a la tracción y las elongaciones a la ruptura en sentido longitudinal y en sentido transversal constatadas en el estado laminado en frío.

[0077] Se observará también que el ejemplo Inv. 6 no tiene, después del envejecimiento, una resistencia a la tracción y un límite elástico que corresponderían a los objetivos previstos en esta etapa. Esto probablemente se deba al hecho de que su contenido de Mo es relativamente bajo y su contenido de Co no permite compensar esta debilidad para obtener propiedades óptimas después del envejecimiento. Sería comparable con el ejemplo Inv. 2, donde el contenido de Mo también es relativamente bajo, pero donde el contenido de Co significativamente más alto que para Inv. 6 permite conseguir esta compensación. No obstante, debe considerarse que el ejemplo Inv. 6 pertenece a la invención, ya que sus propiedades en estado laminado en caliente se ajustan a los requisitos de la variante correspondiente de la invención.

[0078] También se observó que para tratamientos térmicos en disolución y envejecimiento un poco diferentes de los indicados en el ejemplo para el establecimiento de la tabla 6, las durezas obtenidas variaban relativamente poco. Para la muestra Inv. 1 tratada a 850 °C durante 30 minutos y luego a 450 °C durante 2 horas, la dureza obtenida es de 699 HV 1. Para la muestra Inv. 2 tratada a 850 °C durante 30 minutos y luego a 500 °C durante 1 h, la dureza obtenida es de 642 HV 1. Para la muestra Inv. 3 tratada a 850 °C durante 30 minutos y luego a 450 °C durante 4 horas, la dureza obtenida es de 678 HV 1.

[0079] Se exploraron las condiciones de envejecimiento en productos laminados en frío con el fin de optimizarlas (tras recocido de estandarización o disolución). Se aplicó previamente un recocido en disolución a 850 °C durante 30 minutos con argón en cada aleación (entre varias condiciones exploradas entre 800° y 1000 °C con argón), lo que permite acceder a una estructura austenítica y homogénea. Luego se experimentaron diferentes parejas (tiempo-temperatura) en estos materiales recocidos para precisar las condiciones de envejecimiento adaptadas a las aplicaciones deseadas.

[0080] Luego, según las condiciones de envejecimiento estudiadas, bajo argón entre 350 °C y 600 °C, se determinaron los valores óptimos en términos de dureza.

[0081] La aleación Inv. 1 prefiere condiciones de envejecimiento entre 450° y 550 °C para duraciones de 30 min a 5 h, para alcanzar durezas Hv en estado envejecido de más de 675. Se alcanza 730 Hv para un envejecimiento a 500 °C durante 1 hora.

[0082] La aleación Inv. 2 puede alcanzar niveles de dureza en superficie superiores a 600 Hv para envejecimientos a menos de 550 °C, durante periodos de 30 min a 5 h, preferentemente 500 °C durante 1 h para alcanzar 630 a 640 Hv.

[0083] La aleación Inv. 3 puede alcanzar niveles de dureza en superficie superiores a 650 Hv para envejecer a temperaturas superiores a 550 °C durante 30 min a 5 h.

[0084] Para condiciones de envejecimiento entre 450° y 550 °C durante 30 min a 3 h, las aleaciones Inv. 4 e Inv. 5 alcanzaron niveles de dureza superiores a 650 Hv con tiempos de tratamiento inferiores a 2 h. A modo de ejemplo, se obtuvieron durezas de 660 Hv para Inv. 4, y 676 Hv para Inv. 5, para tratamientos con Ar a 480 °C durante 3 h.

[0085] Del mismo modo, las aleaciones Inv. 6 e Inv. 7 presentan durezas de 636 y 666 Hv, respectivamente, con condiciones de envejecimiento de 3 h a 480 °C.

[0086] Es notable aquí que, según la invención, estas aleaciones son compatibles con condiciones de envejecimiento que permiten características mecánicas aumentadas, pero que presentan además facilidades de

implementación tanto en cuanto a procedimientos como a costes asociados. De hecho, la estabilidad de las propiedades obtenidas, en particular la dureza, permite la aplicación de recocidos de corta duración (normalmente de 30 minutos) para obtener propiedades idénticas o comparables a las obtenidas mediante tratamientos de una duración de 4 a 5 h en aleaciones clásicas. Estas cualidades de simplicidad y economía de los tratamientos térmicos son particularmente ventajosas para estas aleaciones según la invención.

[0087] Según la invención, estas nuevas aleaciones presentan propiedades mecánicas (dureza, límite elástico, resistencia a la rotura...) aumentadas con respecto a las referencias Ref. 1 y Ref. 2, en condiciones de envejecimiento optimizadas, que, asociadas a un conjunto de inclusiones mejorado, permiten obtener propiedades mejoradas también bajo esfuerzos dinámicos, como en condiciones de fatiga, por ejemplo.

[0088] En ese sentido, las muestras según la invención y la muestra Ref. 1 se probaron en fatiga, en estado envejecido sin nitrurar, en un equipo hidráulico INSTRON a una frecuencia de 25 Hz, bajo un esfuerzo de $R = 0,1$, en materiales laminados en frío (de espesor inferior a 5 mm) tratados a 850 °C durante 30 minutos y luego a 450 °C durante 2 horas bajo Ar. Estas condiciones de envejecimiento no están optimizadas para todas las aleaciones, pero permiten comparar las aleaciones entre sí en una misma condición de envejecimiento). En la figura 1 se presentan los resultados de estos ensayos de fatiga. Muestra el nivel de tensión al que se ha constatado una ruptura en las diversas muestras según el número de ciclos impuesto. También se notificaron los resultados de los ensayos realizados para cada muestra en un número de ciclos muy elevado, superior a 10 millones (tres ensayos para la muestra Inv. 2, un ensayo para las demás), con niveles de tensión que no provocaron la ruptura de la muestra.

[0089] A partir de 50 000 ciclos, los ejemplos según la invención Inv. 1, Inv. 2 e Inv. 3 soportan en resistencia tensiones superiores a la referencia 1, y bajo tensión impuesta, la resistencia de los ejemplos según la invención aumenta. La referencia 2 no se probó, ya que debido a su contenido de nitruros era seguro que las pruebas de fatiga darían resultados de menor calidad en comparación con los de otras muestras.

[0090] Finalmente, las propiedades mejoradas de estas aleaciones según la invención también se han explorado después de un tratamiento de compresión de la superficie. En este caso, en estos materiales de espesor fino sometidos a fatiga, se realizan tradicionalmente tratamientos de nitruración antes del esfuerzo, con el fin de retrasar el inicio de fisuras en la superficie. Esta compresión también puede lograrse mediante un granallado, como es habitual.

[0091] Así, se han probado diversas condiciones de nitruración para las aleaciones según la invención, entre las que se incluyen tratamientos comprendidos entre 420 y 510 °C de 30 a 90 min en atmósfera gaseosa (con NH_3 o con una atmósfera de NH_3 descompuesto), así como por nitruración iónica.

[0092] Las capas nitruradas se forman mediante la difusión de nitrógeno en las diversas matrices, constituyendo espesores característicos de unas decenas de μm , evaluados por ataque químico o perfilado por espectrometría de descarga luminiscente (SDL). A veces contienen precipitados finos uniformemente distribuidos, cuya naturaleza química se puede llegar a ajustar, si es útil, jugando con la composición del acero y las condiciones de nitruración.

[0093] En el rango de temperaturas y duraciones explorado, las aleaciones según la invención revelan propiedades de superficie aumentadas después de la nitruración, si se comparan con las referencias 1 y 2. La tabla 7 ilustra, a modo de ejemplo, los niveles de dureza evaluados por microindentación en condiciones idénticas. Se han probado tres casos de tratamientos de nitruración, además de las condiciones variables de duración y temperatura:

- Nitruración gaseosa bajo NH_3 (ensayos NG1);
- Nitruración gaseosa bajo NH_3 descompuesto (ensayos NG2);
- Nitruración iónica (ensayos NI).

Tabla 7: Durezas Hv0.1 evaluadas por microindentación en la superficie extrema bajo diferentes condiciones de nitruración.

Nitruración	Ref. 2			Ref. 1			Inv. 1			Inv. 2			Inv. 3			Inv. 4	Inv. 5	Inv. 6	Inv. 7
	NG1	NG2	NI	NG1	NG2	NI	NG1	NG2	NI	NG1	NG2	NI	NG1	NG2	NI	NG2	NG2	NG2	NG2
420 °C, 30 min	820	775	610	880	660	820	900	860	850	940	1008	1020	790	860	820	900	1010	710	1015
420 °C, 60 min	650		840	780		910	1000		900	840		925	1320		1000				
420 °C, 90 min	820		685	685		900	860		1070	810		1040	1020		1105				
450 °C, 30 min	995	922,5	785	720	625	1030	900	870	970	790	875	865	950	995	950	1002	980	650	940
450 °C, 60 min	765		840	745		980	805		1055	910		920	555		1085				
450 °C, 90 min	940		750	800		980	725		970	810		880	620		855				
480 °C, 30 min	1105	900	660	780	887	985	940	890	1095	825	940	860	740	943	880	985	945	880	960
480 °C, 60 min	1125		900	1050		740	820		930	815		800	940		660				
480 °C, 90 min	950		940	870		840	780		1100	700		920	960		910				
510 °C, 30 min	855	680	945	700	900	840	750	848	985	720	773	1065	780	933	995	940	850	800	850
510 °C, 60 min	690		870	965		760	770		730	815		880	820		820				
510 °C, 90 min	830		850	690		890	590		750	590		790	760		775				

[0094] Se debe entender que las incertidumbres de medición en este tipo de ensayos son importantes cuando, como es el caso aquí, los ensayos se realizan en muestras con superficies sin pulir y marcas locales. Por lo tanto, los resultados de la tabla 7 deben interpretarse en términos de tendencia general.

5 **[0095]** Por lo tanto, además de tener una matriz de rendimiento en fatiga, las muestras según la invención presentan, en particular, una mejor resistencia mecánica en superficie y una mayor resistencia a la fricción, gracias a un aumento de la dureza de la superficie después de la nitruración en comparación con las muestras de referencia 1 y 2. Por lo tanto, se pueden esperar fácilmente ahorros de más de 50 Hv0.1 en comparación con las referencias 1 y 2, para tiempos de nitruración reducidos. De este modo, se pueden alcanzar durezas de superficie extrema de más
10 de 1050 Hv0.1 en las aleaciones según la invención, en condiciones de nitruración adecuadas y que no son particularmente exigentes.

[0096] Los valores mínimos y máximos de dureza alcanzados en la superficie extrema según las diferentes condiciones de nitruración para las muestras Ref. 1 y 2 e Inv. 1 a 3 se muestran en la figura 3.

15 **[0097]** Por último, se ha comprobado que estas durezas importantes accesibles en la superficie van acompañadas de la presencia de tensiones residuales (evaluadas por difracción de rayos X) que permiten poner la superficie en compresión con respecto a la matriz y retrasar así el inicio de fisuras en la superficie.

20 **[0098]** La figura 2 es una evaluación cualitativa de las tensiones residuales de compresión en superficie de las chapas laminadas nitruradas, para las muestras Ref. 1, Ref. 2, Inv. 1, Inv. 2 e Inv. 3. Para cada muestra se han indicado los valores mínimos y máximos de las tensiones de compresión evaluadas en el conjunto de los ensayos efectuados haciendo variar los procesos, las temperaturas y los tiempos de nitruración. La evaluación de las tensiones residuales dentro de las capas nitruradas se realizó en la superficie de las muestras con los siguientes parámetros:
25 Chi variando de 0 a 51°, intervalo de medición 1s, sin² (psi) de 0 a 0,6 en incrementos de 0,1. Los valores obtenidos en estas condiciones permiten determinar el nivel de tensión en la superficie del material siguiendo la evolución de la posición de la línea del Fe. Se ve que las tensiones residuales de las muestras según la invención no se degradan de manera significativa en comparación con las observadas en las muestras de referencia.

30 **[0099]** También es más fácil, mediante la utilización de la invención, dominar la composición de la capa nitrurada y, por lo tanto, adaptarla a las necesidades particulares de la utilización prevista para los futuros productos. Si esto parece preferible, se puede fácilmente evitar así la presencia en la superficie extrema de fases comúnmente llamadas «capas de combinación» dentro de las capas nitruradas. Estas fases son el resultado de la precipitación de nitruros de hierro de los tipos Fe₄N, Fe₂N, Fe₂N_{1-x}...

35 **[0100]** En general, los aceros según la invención presentan, en diferentes condiciones de nitruración, unas prestaciones de uso y económicas mejores en comparación con los aceros de referencia del estado de la técnica anterior, dado que la capa de nitruración es más fácilmente controlable:

- 40 - por su composición, en particular en lo que se refiere a la existencia o no de capas de combinación;
- por su espesor;
- por los niveles de dureza alcanzables en condiciones de nitruración específicas;
- por la distribución por el espesor de la capa de los contenidos de nitrógeno, de las fases precipitadas, de su naturaleza y de su distribución, así como de los niveles de dureza, de las tensiones residuales;
- 45 - por la facilidad y economía de las condiciones de aplicación industrial de la nitruración, siempre que se obtengan propiedades equivalentes a las de las aleaciones de referencia, tanto si la nitruración se efectúa por plasma o, preferentemente, por vía gaseosa.

[0101] Las aplicaciones privilegiadas de la invención son, en particular:

- 50 - para productos procedentes de semiproductos laminados en caliente o conformados en caliente, ejes de turbina o piezas de transmisión en general;
- para productos procedentes de chapas o flejes laminados en frío, de elementos de correas de transmisión de vehículos o de máquinas rotatorias tales como máquinas herramientas, en particular de correas para transmisiones
- 55 automáticas de vehículos automóviles de tipo CVT.

REIVINDICACIONES

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

- 5 - $10,0 \% \leq \text{Ni} \leq 24,5 \%$;
- $1,0 \% \leq \text{Mo} \leq 12,0 \%$;
- $1,0 \% \leq \text{Co} \leq 25,0 \%$;
- $20,0 \% \leq \text{Mo} + \text{Co} + \text{Si} + \text{Mn} + \text{Cu} + \text{W} + \text{V} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{Ta} + \text{Cr} + \text{C} \leq 29,0 \%$;
- $\text{Co} + \text{Mo} \geq 20,0 \%$;
- 10 - $\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mo} \geq 29 \%$;
- trazas $\leq \text{Al} \leq 4,0 \%$;
- trazas $\leq \text{Ti} \leq 0,1 \%$;
- trazas $\leq \text{N} \leq 0,0050 \%$;
- $0,04\% \leq \text{Si} \leq 2,0 \%$;
- 15 - trazas $\leq \text{Mn} \leq 4,0 \%$;
- trazas $\leq \text{C} \leq 0,03 \%$;
- trazas $\leq \text{S} \leq 0,0020 \%$;
- trazas $\leq \text{P} \leq 0,005 \%$;
- trazas $\leq \text{B} \leq 0,01 \%$;
- 20 - trazas $\leq \text{H} \leq 0,0005 \%$;
- trazas $\leq \text{O} \leq 0,0025 \%$;
- trazas $\leq \text{Cu} \leq 2,0 \%$;
- trazas $\leq \text{W} \leq 4,0 \%$;
- trazas $\leq \text{Zr} \leq 4,0 \%$;
- 25 - trazas $\leq \text{Ca} \leq 0,1 \%$;
- trazas $\leq \text{Mg} \leq 0,1 \%$;
- trazas $\leq \text{Nb} \leq 4,0 \%$;
- trazas $\leq \text{V} \leq 4,0 \%$;
- trazas $\leq \text{Ta} \leq 4,0 \%$;
- 30 el resto es hierro e impurezas resultantes de la elaboración, Cr está presente solo en estado de trazas resultantes de la elaboración;
- y **porque** la presencia de inclusiones, observada mediante análisis de imagen sobre una superficie pulida de 650 mm^2 si el acero está en forma de una pieza transformada en caliente o de una chapa laminada en caliente, y de 800 mm^2 si el acero está en forma de una chapa laminada en frío, no debe comprender inclusiones no metálicas de diámetro equivalente superior a $10 \mu\text{m}$, y, en el caso de una chapa laminada en caliente, no debe contener más de cuatro inclusiones no metálicas de diámetro equivalente de 5 a $10 \mu\text{m}$ por 100 mm^2 , realizándose la observación mediante análisis de imagen sobre una superficie pulida de 650 mm^2 ,
- 35 las inclusiones no metálicas son los óxidos, los sulfuros y los nitruros.

40 2. Acero según la reivindicación 1, **caracterizado porque** $18,0 \% \leq \text{Ni} + \text{Mo} \leq 27,0 \%$.

3. Producto de acero que ha sido sometido a una transformación **en caliente y eventualmente tratado térmicamente, caracterizado porque** su composición es, en porcentajes ponderales:

- 45 - $10,0 \% \leq \text{Ni} \leq 24,5 \%$;
- $1,0 \% \leq \text{Mo} \leq 12,0 \%$;
- $1,0 \% \leq \text{Co} \leq 25,0 \%$;
- $20,0 \% \leq \text{Mo} + \text{Co} + \text{Si} + \text{Mn} + \text{Cu} + \text{W} + \text{V} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{Ta} + \text{Cr} + \text{C} \leq 29,0 \%$;
- $\text{Co} + \text{Mo} \geq 20,0 \%$;
- 50 - $\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mo} \geq 29 \%$;
- trazas $\leq \text{Al} \leq 4,0 \%$;
- trazas $\leq \text{Ti} \leq 0,1 \%$;
- trazas $\leq \text{N} \leq 0,0050 \%$;
- $0,04\% \leq \text{Si} \leq 2,0 \%$;
- 55 - trazas $\leq \text{Mn} \leq 4,0 \%$;
- trazas $\leq \text{C} \leq 0,03 \%$;
- trazas $\leq \text{S} \leq 0,0020 \%$;
- trazas $\leq \text{P} \leq 0,005 \%$;
- trazas $\leq \text{B} \leq 0,01 \%$;
- 60 - trazas $\leq \text{H} \leq 0,0005 \%$;
- trazas $\leq \text{O} \leq 0,0025 \%$;
- trazas $\leq \text{Cu} \leq 2,0 \%$;
- trazas $\leq \text{W} \leq 4,0 \%$;
- trazas $\leq \text{Zr} \leq 4,0 \%$;
- 65 - trazas $\leq \text{Ca} \leq 0,1 \%$;

- trazas \leq Mg \leq 0,1 %;
 - trazas \leq Nb \leq 4,0 %;
 - trazas \leq V \leq 4,0 %;
 - trazas \leq Ta \leq 4,0 %;
- 5 el resto es hierro e impurezas resultantes de la elaboración, Cr está presente solo en estado de trazas resultantes de la elaboración;
- y **porque** la presencia de inclusiones, observada mediante análisis de imagen sobre una superficie pulida de 650 mm² si el acero está en forma de una pieza transformada en caliente o de una chapa laminada en caliente no debe comprender inclusiones no metálicas de diámetro equivalente superior a 10 µm, y, en el caso de una chapa laminada en caliente, no debe contener más de cuatro inclusiones no metálicas de diámetro equivalente de 5 a 10 µm por 100 mm², realizándose la observación mediante análisis de imagen sobre una superficie pulida de 650 mm², donde las inclusiones no metálicas son óxidos, sulfuros y nitruros.
- 10
4. Producto de acero que ha sufrido una transformación en caliente y que ha sido tratado térmicamente según la reivindicación 3, **caracterizado porque** $18,0 \% \leq \text{Ni} + \text{Mo} \leq 27,0 \%$.
- 15
5. Producto de acero que ha sufrido una transformación en caliente según cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4 y que ha sido eventualmente tratado térmicamente, **caracterizado porque** tiene una resistencia a la tracción superior o igual a 1010 MPa, un módulo de Young superior o igual a 130 GPa y una elongación distribuida superior o igual al 2 %.
- 20
6. Chapa o fleje laminado en frío, de acero, **caracterizado porque** su composición es, en porcentajes ponderales:
- 25
- $10,0 \% \leq \text{Ni} \leq 24,5 \%$;
 - $1,0 \% \leq \text{Mo} \leq 12,0 \%$;
 - $1,0 \% \leq \text{Co} \leq 25,0 \%$;
 - $20,0 \% \leq \text{Mo} + \text{Co} + \text{Si} + \text{Mn} + \text{Cu} + \text{W} + \text{V} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{Ta} + \text{Cr} + \text{C} \leq 29,0 \%$;
 - $\text{Co} + \text{Mo} \geq 20,0 \%$;
- 30
- $\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mo} \geq 29 \%$;
 - trazas \leq Al \leq 4,0 %;
 - trazas \leq Ti \leq 0,1 %;
 - trazas \leq N \leq 0,0050 %;
 - $0,04 \% \leq \text{Si} \leq 2,0 \%$;
- 35
- trazas \leq Mn \leq 4,0 %;
 - trazas \leq C \leq 0,03 %;
 - trazas \leq S \leq 0,0020 %
 - trazas \leq P \leq 0,005 %;
 - trazas \leq B \leq 0,01 %;
- 40
- trazas \leq H \leq 0,0005 %;
 - trazas \leq O \leq 0,0025 %;
 - trazas \leq Cu \leq 2,0 %;
 - trazas \leq W \leq 4,0 %;
 - trazas \leq Zr \leq 4,0 %;
- 45
- trazas \leq Ca \leq 0,1 %;
 - trazas \leq Mg \leq 0,1 %;
 - trazas \leq Nb \leq 4,0 %;
 - trazas \leq V \leq 4,0 %;
 - trazas \leq Ta \leq 4,0 %;
- 50 el resto es hierro e impurezas resultantes de la elaboración, Cr está presente solo en estado de trazas resultantes de la elaboración;
- y **porque** el conjunto de inclusiones, observado mediante análisis de imagen sobre una superficie pulida de 800 mm², no comprende inclusiones no metálicas de diámetro equivalente superior a 10 µm, siendo las inclusiones no metálicas los óxidos, los sulfuros y los nitruros.
- 55
7. Chapa o fleje laminado en frío según la reivindicación 6, **caracterizado porque** $18,0 \% \leq \text{Ni} + \text{Mo} \leq 27,0 \%$.
- 60
8. Chapa fleje laminado en frío según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, **caracterizado porque** ha sufrido al menos un tratamiento térmico después del laminado en frío.
- 65
9. Chapa o fleje laminado en frío según la reivindicación 8, **caracterizada porque** dicha chapa o fleje laminado en frío tiene una resistencia a la tracción superior o igual a 2270 MPa, un límite elástico convencional superior o igual a 2250 MPa y una elongación distribuida superior o igual al 2 %.

10. Producto de acero, **caracterizado porque** procede de un producto según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 o de una chapa o fleje laminado en frío según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, eventualmente conformado, y porque ha sido sometido a un tratamiento superficial para mejorar su resistencia a los esfuerzos dinámicos.
- 5 11. Producto según la reivindicación 10, **caracterizado porque** dicho tratamiento de la superficie se elige de entre una cementación, una nitruración gaseosa, una nitruración iónica, una carbonitruración, un granallado.
12. Eje de turbina o pieza de transmisión transformada en caliente, **caracterizada porque** dicho eje o dicha
10 pieza comprende al menos un elemento realizado a partir de un producto transformado en caliente según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5.
13. Correa de transmisión, **caracterizada porque** comprende al menos un elemento realizado a partir de una chapa o fleje laminado en frío o de un producto según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11.
- 15 14. Correa de transmisión según la reivindicación 13, **caracterizada porque** se trata de una correa de transmisión de tipo CVT para vehículo automóvil.
15. Producto de acero que ha sufrido una transformación en caliente y que ha sido eventualmente tratado
20 térmicamente según una de las reivindicaciones 3 a 5, o chapa o fleje laminado en frío y eventualmente tratado térmicamente según una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque el tamaño de grano del producto o de la chapa o fleje es de 8 ASTM o más fino.

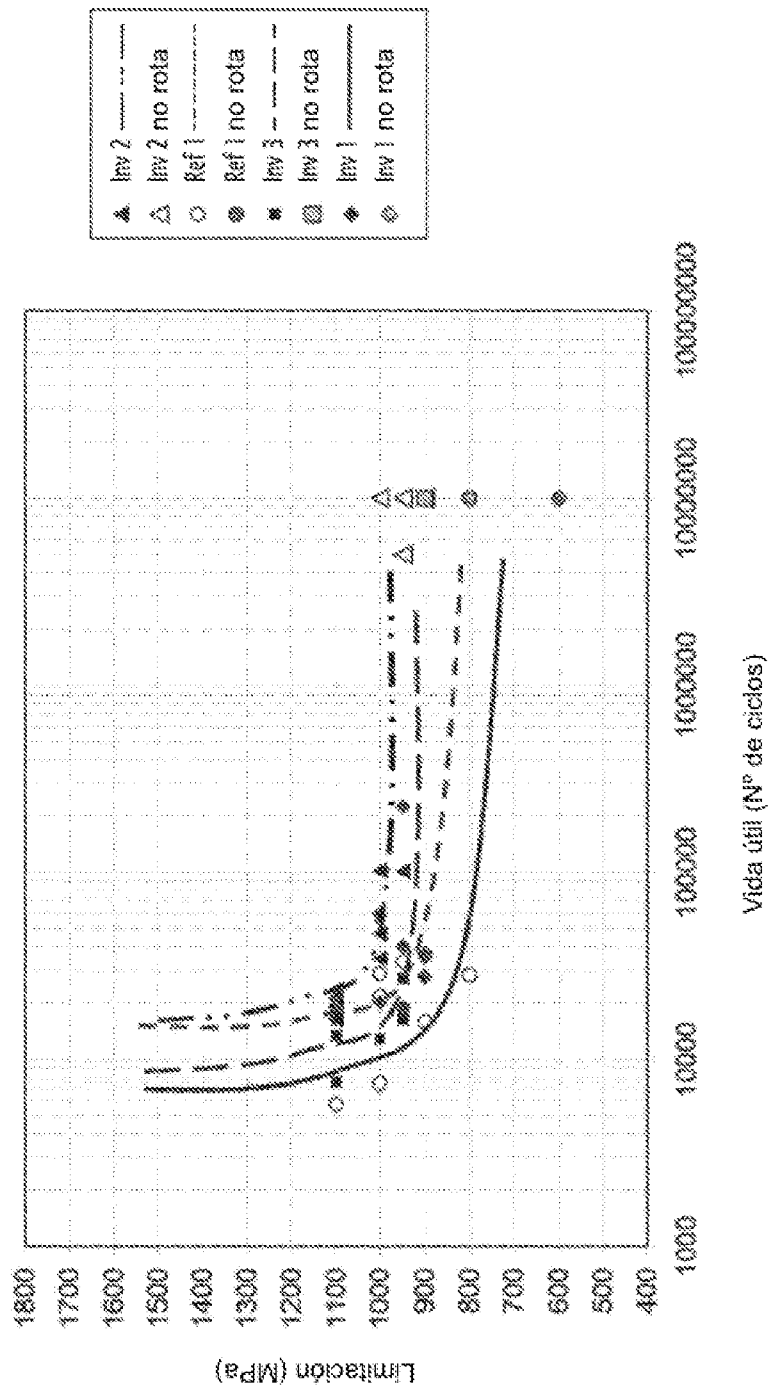


FIG.1

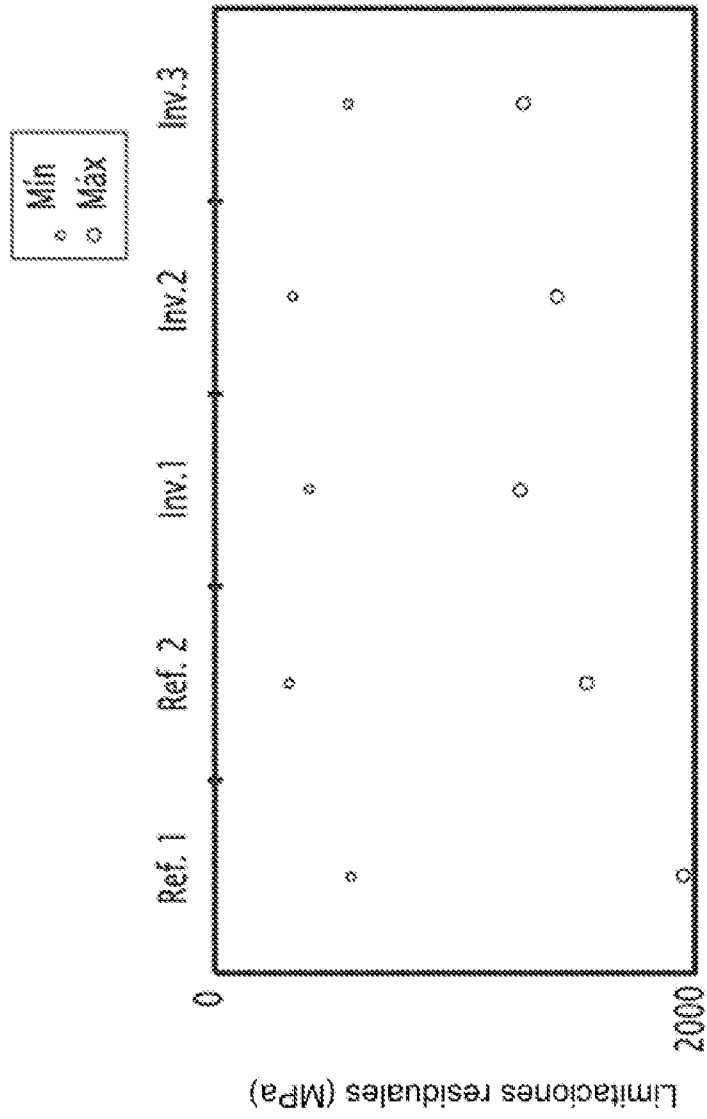


FIG.2

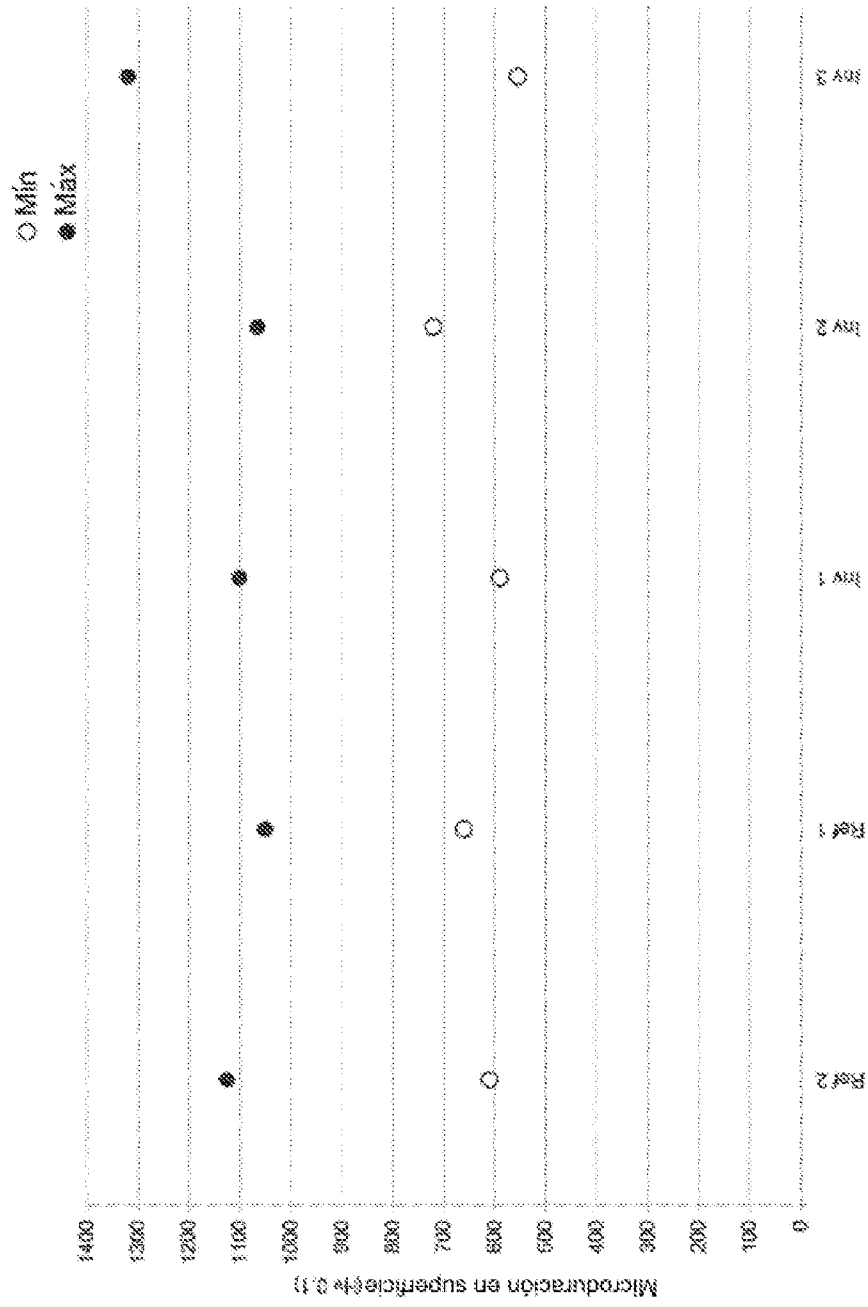


FIG.3