



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 277**

51 Int. Cl.:  
**C22C 38/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03736433 .8**

96 Fecha de presentación : **07.02.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1481108**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2004**

54 Título: **Aceros estructurales, resistentes a la corrosión, de ultra-alta resistencia, reforzados por precipitación de nanocarburos.**

30 Prioridad: **08.02.2002 US 71688**  
**11.02.2002 PCT/US02/04111**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.07.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.07.2010**

73 Titular/es: **Questek Innovations L.L.C.**  
**1820 Ridge Avenue**  
**Evanston, Illinois 60201, US**

72 Inventor/es: **Kuehmann, Charles, J.;**  
**Olson, Gregory, B. y**  
**Jou, Herng-Jeng**

74 Agente: **Lazcano Gaínza, Jesús**

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

Aceros estructurales, resistentes a la corrosión, de ultra-alta resistencia, reforzados por precipitación de nanocarburos.

## Antecedentes de la invención

En un aspecto principal, la presente invención se refiere a aleaciones de acero inoxidable martensíticas de cobalto, níquel y cromo que tienen ultra-alta resistencia y resistencia a la corrosión caracterizadas por precipitados de carburo de tamaño de escala nanométrica, en particular, precipitados de  $M_2C$ .

Los principales componentes estructurales en estructuras aeroespaciales y otras de alto rendimiento están compuestos casi exclusivamente por aceros de ultra-alta resistencia debido a que el peso, tamaño y, en algunos casos, penalizaciones en los costes asociados con el uso de otros materiales es prohibitivo. Sin embargo, los aceros de ultra-alta resistencia con una resistencia a la tracción en el intervalo de al menos 240 ksi a 300 ksi (de 1650 a 2070 MPa) tienen una escasa resistencia a la corrosión general y son susceptibles de fragilidad ambiental y debida al hidrógeno.

Por tanto, para proporcionar resistencia a la corrosión general en componentes estructurales aeroespaciales y otros de acero, normalmente se emplea el cadmiado de los componentes, y cuando es necesaria resistencia al desgaste, se usa predominantemente un simple cromado. Estos recubrimientos tienen desventajas desde el punto de vista de los costes, la fabricación, el medio ambiente y la fiabilidad. En consecuencia, un objetivo en el diseño o el descubrimiento de aleaciones de acero de ultra-alta resistencia es la eliminación de la necesidad de recubrimientos de cadmio y cromo sin un déficit mecánico ni una disminución de la resistencia. Un objetivo de rendimiento para las aleaciones de la invención objeto es la sustitución de aceros estructurales que no son inoxidables por aceros inoxidables o resistentes a la corrosión que tienen resistencias a la tracción superiores a aproximadamente 240 ksi (1650 MPa), que no requieren recubrimiento de cadmio y que demuestran resistencia al desgaste sin cromado u otros recubrimientos protectores y resistentes al desgaste.

Uno de los aceros de ultra-alta resistencia más ampliamente usados para aplicaciones estructurales aeroespaciales es acero 300M. Esta aleación es esencialmente acero 4340 modificado para proporcionar una temperatura de revenido de fase I ligeramente superior, permitiendo de ese modo el desgasificado por calentamiento del hidrógeno de fragilización introducido durante el procesamiento. La especificación para materiales aeroespaciales AMS 6257A [SAE International, Warrendale, PA, 2001], cubre la mayor parte del uso de acero 300M en aplicaciones aeroespaciales. Dentro de esta especificación, las propiedades mínimas de tracción son resistencia máxima a la tracción (UTS) de 280 ksi (1930 Mpa), límite elástico (YS) de 230 ksi (1590 MPa), alargamiento del 8% y reducción del área del 30%. La tenacidad a la fractura en modo I de deformación plana promedio es de 52 ksi $\sqrt{\text{pulgada}}$  en [Philip, T. V. y T. J. McCaffrey, Ultrahigh-Strength Steels, Properties and selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, Materials Park, OH, ASM International, 1: 430-448, 1990]. Se notifica que la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión en una disolución acuosa de cloruro de sodio al 3,5% en peso es de 10 ksi $\sqrt{\text{pulgada}}$  (11 MPa $\sqrt{\text{m}}$ ).

La alta resistencia a la tracción del acero 300M permite el diseño de componentes estructurales ligeros en sistemas aeroespaciales tales como el tren de aterrizaje. Sin embargo, la falta de resistencia a la corrosión general requiere el recubrimiento con cadmio, y la baja resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión da como resultado fallos de campo significativos debidos a fragilidad ambiental.

También pueden usarse aceros inoxidables endurecibles por precipitación, principalmente 15-5PH, [AMS 5659K, SAE International, Warrendale, PA, 1998], en componentes aeroespaciales estructurales, pero normalmente sólo en aplicaciones con cargas ligeras en las que las penalizaciones por el peso debidas a su baja resistencia no son grandes. La resistencia a la corrosión es suficiente para una aleación de este tipo de modo que puede eliminarse el cadmiado; sin embargo las propiedades mínimas de tracción de 15-5PH en la condición H900 de máxima resistencia son una UTS de sólo 190 ksi (1310 MPa) e YS de 170 ksi (1170 MPa). Esto limita la aplicación a componentes que no tienen una resistencia limitada.

Otro acero inoxidable endurecible por precipitación, acero Carpenter Custom 465<sup>TM</sup> [Alloy Digest, SS-716, Materials Park, OH, ASM International, 1998], usa la precipitación intermetálica y alcanza una UTS máxima ligeramente inferior a 270 ksi (1860 MPa). A ese nivel de resistencia el acero Custom 465<sup>TM</sup> tiene una energía de impacto con entalla Charpy en V baja de aproximadamente 5 pies-libra (69 kg cm) [Kimmel, W. M., N. S. Kuhn, *et al.*, Cryogenic Model Materials, 39th AIAA Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, Reno, NV, 2001]. Para la mayor parte de aplicaciones estructurales, el acero Custom 465<sup>TM</sup> debe usarse en una condición que limite su UTS hasta muy por debajo de 270 ksi (1860 MPa) con el fin de mantener una resistencia al impacto con entalla Charpy en V adecuada.

Campbell *et al*, Systems Design of High Performance Stainless Steels I, Journal of Computer Aided Design, Vol. 7, n.º 3, 2000, páginas 145-170, y Campbell *et al*, Systems Design of High Performance Stainless Steels II, Journal of computer Aided Design, Vol. 7, n.º 3, 2000, páginas 171-194, describen el trabajo para diseñar aceros inoxidables martensíticos de alto rendimiento que tienen como objetivo incluir una dispersión de refuerzo de carburos  $M_2C$  precipitados.

En la segunda de estas publicaciones, se afirma que el acero inoxidable martensítico prototipo de diseño CS62 tiene una composición (% en peso) tal como sigue: el 0,21% de carbono (C), el 15,51% de cobalto (Co), el 9,13% de

## ES 2 342 277 T3

cromo (Cr), el 1,56% de níquel (Ni), el 0,002% de molibdeno (Mo), el 0,21% de vanadio (V), el 0,011% de titanio (Ti) y pequeñas cantidades de silicio (Si), manganeso (Mn), aluminio (Al), boro (B), cerio (Ce), nitrógeno (N), oxígeno (O), fósforo (P) y azufre (S), siendo el resto hierro (Fe). Se afirma que la estructura incluye una dispersión de refuerzo de carburos  $M_2C$ .

La patente estadounidense n.º 6176946 reivindica aceros endurecidos en la superficie o en el núcleo que comprenden (% en peso): del 0,05 al 0,24% de carbono (C), del 15 al 28% de cobalto (Co), del 1,5 al 9,5% de níquel (Ni), y uno o más aditivos tomados del grupo que consiste en: aproximadamente del 3,5 al 9,0% de cromo (Cr), hasta aproximadamente el 2,5% de molibdeno (Mo) y hasta el 0,2% de vanadio (V), siendo el resto hierro (Fe). Se endurece en la superficie la mezcla en el intervalo de dureza superficial superior a aproximadamente 60 Rockwell C, o se endurece en el núcleo en el intervalo superior a aproximadamente 50 Rockwell C.

Esta patente estadounidense pone como ejemplo específicamente un acero inoxidable CS1, que tiene la composición (% en peso): del 0,05 al 0,20% de carbono (C), el 15% de cobalto (Co), el 1,5% de níquel (Ni), el 9,0% de cromo (Cr), el 0,0% de molibdeno (Mo), el 0,2% de vanadio (V), siendo el resto hierro (Fe). Se afirma que esta aleación tiene una longevidad a la fatiga  $L_{10}$  igual o superior al acero para cojinetes M50.

La publicación de solicitud japonesa sin examinar n.º 6065692 reivindica un acero inoxidable endurecible por precipitación que tiene alta resistencia y alta tenacidad, que tiene una composición (% en peso): del 0,05 al 0,25% de carbono (C), del 10 al 15% de cobalto (Co), del 1,5 al 9,5% de níquel (Ni), del 10 al 16% de cromo (Cr), del 1 al 6% de molibdeno (Mo), del 0,2 al 0,5% de vanadio (V), del 0,5 al 1,2% de silicio (Si), del 0,2 al 1% de manganeso (Mn), opcionalmente del 0,5 al 5% de cobre (Cu), siendo el resto esencialmente hierro (Fe).

Esta solicitud de patente japonesa pone como ejemplo específicamente la aleación 1, que tiene la composición (% en peso): el 0,14% de carbono (C), el 13,10% de cobalto (Co), el 4,05% de níquel (Ni), el 11,40% de cromo (Cr), el 1,49% de molibdeno (Mo), el 0,27% de vanadio (V), el 0,70% de silicio (Si), el 0,49% de manganeso (Mn), siendo el resto esencialmente hierro (Fe). Se afirma que esta aleación tiene un límite elástico al 0,2% de 105 kgf/mm<sup>2</sup> (1030 MPa) y una resistencia a la tracción de 173 kgf/mm<sup>2</sup> (1700 MPa).

El documento WO-A-2003/018856 (documento EP-A-1368504), presentado el 11 de febrero de 2002, publicado el 6 de marzo de 2003, da a conocer (reivindicación 110) una composición de aleación de acero que comprende, en combinación, en peso, aproximadamente: del 0,1 al 0,3% de carbono (C), del 8 al 17% de cobalto (Co), del 0 al 5% de níquel (Ni), del 6 al 12% de cromo (Cr), menos del 1% de silicio (Si), menos del 0,5% de manganeso (Mn) y menos del 0,15% de cobre (Cu), con aditivos seleccionados del grupo que consiste en aproximadamente: menos del 3% de molibdeno (Mo), menos del 0,3% de niobio (Nb), menos del 0,8% de vanadio (V), menos del 0,2% de tántalo (Ta), menos del 3% de tungsteno (W) y combinaciones de los mismos, con aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en: menos del 0,2% de titanio (Ti), menos del 0,2% de lantano (La) u otros elementos de las tierras raras, menos del 0,15% de zirconio (Zr), menos del 0,005% de boro (B) y combinaciones de los mismos; y siendo el resto esencialmente hierro (Fe) e impurezas y elementos adicionales. Todos los ejemplos de este documento son realizaciones más específicas de esta descripción.

Se han desarrollado varios aceros inoxidables endurecibles secundarios que alcanzan niveles de resistencia máxima de hasta 270 ksi (1860 MPa). Éstos se describen en las patentes estadounidenses n.ºs Re. 26.225, 3.756.808, 3.873.378 y 5.358.577. Estos aceros inoxidables usan niveles superiores de cromo para mantener la resistencia a la corrosión y por tanto comprometen su resistencia. Una característica principal de estas aleaciones es la gran cantidad de austenita, tanto conservada como formada durante el endurecimiento secundario. La austenita modifica el comportamiento de fluencia de las aleaciones y aunque pueden alcanzar una UTS de hasta 270 ksi (1860 MPa), su límite elástico es no superior a 200 ksi (1380 MPa). Esta gran distancia entre los límites elástico y máximo limita las aplicaciones para las que pueden usarse estos aceros. Por tanto, sigue habiendo la necesidad de aleaciones de acero no corrosivas, de ultra-alta resistencia, que tengan un límite elástico de al menos aproximadamente 230 ksi (1590 MPa) y una resistencia máxima a la tracción de al menos aproximadamente 280 ksi (1930 MPa).

### Sumario de la invención

La invención se define en y mediante las reivindicaciones adjuntas.

Las aleaciones de acero inoxidable tienen ultra-alta resistencia y características físicas no corrosivas como resultado de la elección y la cantidad de los constituyentes y el protocolo de procesamiento.

Las aleaciones de la invención objeto pueden conseguir una resistencia máxima a la tracción (UTS) de aproximadamente 300 Ksi (2070 MPa) con un límite elástico (YS) de aproximadamente 230 ksi (1590 MPa) y también proporcionan la resistencia a la corrosión con más de aproximadamente el 6% y menos de aproximadamente el 11%, preferiblemente menos de aproximadamente el 10% en peso de cromo. Las aleaciones de la invención proporcionan una combinación de las propiedades mecánicas observadas de aceros estructurales que se recubren actualmente con cadmio y se usan en aplicaciones aeroespaciales y las propiedades de corrosión de aceros inoxidables sin recubrimiento ni chapado especial. El refuerzo con carburo a escala nanométrica ( $M_2C$ ) altamente eficaz de las aleaciones descritas proporciona ultra-altas resistencias con menor contenido en carbono y aleación mientras se mejora la resistencia a la corrosión debido a la capacidad de los carburos a escala nanométrica para oxidar y suministrar cromo como una pelí-

cula de óxido de pasivación. Esta combinación de propiedades de ultra-alta resistencia y resistencia a la corrosión en un único material elimina la necesidad del recubrimiento con cadmio sin una penalización para el peso con respecto a los aceros estructurales actuales. Adicionalmente, las aleaciones de la invención objeto reducen los fallos de campo impulsados por la fragilidad ambiental porque ya no se basan en un recubrimiento poco fiable para la protección frente al ambiente.

Por tanto, un objeto de la invención es proporcionar una nueva clase de aleaciones de acero estructural, resistentes a la corrosión de ultra-alta resistencia.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar aleaciones de acero estructural, resistentes a la corrosión de ultra-alta resistencia que no requieren chapado ni recubrimiento para resistir la corrosión.

Otro objeto de la invención es proporcionar aleaciones de acero estructural, resistentes a la corrosión de ultra-alta resistencia que tienen los elementos de aleación cobalto, níquel y cromo en combinación con otros elementos, mediante los cual las aleaciones son resistentes a la corrosión.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar aleaciones de acero estructural, resistentes a la corrosión de ultra-alta resistencia que tienen una resistencia máxima a la tracción (UTS) superior a aproximadamente 240 ksi (1650 Mpa) y preferiblemente superior a aproximadamente 280 ksi (1930 MPa), y un límite elástico (YS) superior a aproximadamente 200 ksi (1380 MPa) y preferiblemente superior a aproximadamente 230 ksi (1590 MPa).

Otro objeto de la invención es proporcionar aleaciones de acero estructural, resistentes a la corrosión de ultra-alta resistencia caracterizadas por una microestructura martensítica en listones y por precipitados de  $M_2C$  de tamaño a escala nanométrica en la estructura de granos y en la que generalmente se han solubilizado otros precipitados de  $M_xC$  en los que  $x > 2$ .

Aún otro objeto de la invención es proporcionar aleaciones de acero estructural, resistentes a la corrosión de ultra-alta resistencia que pueden trabajarse fácilmente para formar piezas componentes y artículos mientras mantienen sus características de ultra-alta resistencia y no corrosivas.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar protocolos de procesamiento para las composiciones de aleación de acero inoxidable dadas a conocer que permiten la creación de una microestructura de la aleación que tiene características de resistencia y no corrosivas sumamente deseables.

Estos y otros objetos, ventajas y características se expondrán en la siguiente descripción detallada.

### Breve descripción de los dibujos

En la siguiente descripción detallada, se hará referencia a los dibujos compuestos por las siguientes figuras:

la figura 1 es un diagrama de flujo lógico de bloques que caracteriza los conceptos de diseño de las aleaciones de la invención;

la figura 2A es un diagrama de fases en equilibrio que representa las fases y la composición de carburos a diversas temperaturas en un ejemplo de una aleación de la invención;

la figura 2B es un diagrama de la ruta de procesamiento típica para las aleaciones de la invención en relación con las fases en equilibrio presentes;

la figura 3 es un gráfico que correlaciona la dureza máxima y las fuerzas impulsoras de  $M_2C$  para un contenido en carbono (C) variable, con los valores en porcentaje en peso;

la figura 4 es un gráfico que muestra los perfiles de la fuerza impulsora ( $\Delta G$ ) de  $M_2C$  y la constante de velocidad a escala para contenidos en molibdeno (Mo) y vanadio (V) variables, en el que se ha fijado la temperatura en 482°C, y se han fijado las cantidades de otros elementos de aleación en el 0,14% en peso de carbono (C), el 9% en peso de cromo (Cr), el 13% en peso de cobalto (Co) y el 4,8% en peso de níquel (Ni);

la figura 5 es un diagrama de fases a 1000°C usado para determinar el contenido en vanadio (V) final para un contenido en carbono (C) del 0,14% en peso, en el que se han fijado las cantidades de otros elementos de aleación en el 9% en peso de cromo (Cr), el 1,5% en peso de molibdeno (Mo), el 13% en peso de cobalto (Co) y el 4,8% en peso de níquel (Ni);

la figura 6 es un gráfico que muestra los perfiles de temperatura  $M_s$  y fuerza impulsora ( $\Delta G$ ) de  $M_2C$  para contenidos en cobalto (Co) y níquel (Ni) variables, en los que se ha fijado la temperatura en 482°C, y se han fijado las cantidades de otros elementos de aleación en el 0,14% en peso de carbono (C), el 9% en peso de cromo (Cr), el 1,5% en peso de molibdeno (Mo) y el 0,5% en peso de vanadio (V) en una realización de la invención; y;

la figura 7 es una imagen de sonda atómica tridimensional de un carburo  $M_2C$  en una realización preferida sometida a tratamiento térmico de manera óptima y ejemplo de la invención.

## Descripción detallada de la invención

Las aleaciones de acero de la invención presentan diversas características físicas y capacidades de procesamiento. Estas características y capacidades se establecieron como criterios generales, y posteriormente se identificaron la combinación de elementos y las etapas de procesamiento apropiadas para crear aleaciones de acero de este tipo para cumplir con estos criterios. La figura 1 es un diagrama de flujo de bloques del sistema que ilustra las relaciones de procesamiento/estructura/propiedades/rendimiento para las aleaciones de la invención. El rendimiento deseado para la aplicación (por ejemplo estructuras aeroespaciales, tren de aterrizaje, equipamiento deportivo, herramientas, etc.) determina un conjunto de propiedades de la aleación requeridas. Las aleaciones de la invención presentan las características estructurales que pueden conseguirse con la combinación de propiedades deseada y pueden evaluarse a través de las etapas de procesamiento secuenciales mostradas a la izquierda de la figura 1. A continuación se presentan los criterios para las propiedades físicas y las capacidades de procesamiento o características para las aleaciones. Esto va seguido por una descripción de las técnicas analíticas y experimentales relacionadas con el descubrimiento y ejemplos de las aleaciones que definen, en general, el intervalo y la extensión de los elementos, las características físicas y las características de procesamiento de la presente invención.

### Características físicas

Las características o propiedades físicas de las realizaciones más preferidas de la invención son generalmente tal como sigue:

Resistencia a la corrosión equivalente a la de 15-5PH (condición H900) medida mediante polarización lineal.

Resistencia equivalente a o mejor que la de la aleación 300M, es decir:

Resistencia máxima a la tracción (UTS)  $\geq 280$  ksi (1930 MPa).

Límite elástico (YS)  $\geq 230$  ksi (1590 MPa).

Alargamiento (EL)  $\geq 8\%$ .

Reducción del área (RA)  $\geq 30\%$ .

Resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión

$(K_{Iacc}) \geq 15$  ksi $\sqrt{\text{pulgada}}$  ( $\geq 16$  MPa $\sqrt{\text{m}}$ )

$$\frac{K_{Ic}}{YS} \geq 0,21.$$

Superficie endurecible hasta  $\geq 67$  Rockwell C (HRC) para la resistencia al desgaste y a la fatiga.

Características microestructurales óptimas para una resistencia máxima a la fatiga/fatiga por corrosión.

### Características de procesabilidad

Un objetivo principal de la invención objeto es proporcionar aleaciones con las propiedades físicas objetivo citadas anteriormente y con una procesabilidad que haga que las aleaciones sean útiles y prácticas. Con varias rutas de procesamiento posibles asociadas con la escala de fabricación y la limpieza y calidad resultantes para una aplicación dada, es deseable la compatibilidad de las aleaciones de la invención objeto con una amplia variedad de procedimientos y, por tanto, es una característica de la invención.

Un objetivo primario para, y característico de, las aleaciones es la compatibilidad con prácticas de fundición tales como fusión por inducción a vacío (VIM), refusión por arco a vacío (VAR), y refusión por electroescoria (ESR) y otras variantes tales como refusión por electroescoria a vacío (VSR). Las aleaciones de la invención objeto también pueden producirse mediante otros procedimientos tales como fusión al aire y pulvimetalurgia. Es importante que el comportamiento de las aleaciones presente una microsegregación en la solidificación limitada en las condiciones de solidificación de los procedimientos anteriores. Mediante la selección del contenido elemental apropiado en las aleaciones de la invención objeto, puede minimizarse la variación de la composición que resulta de la solidificación durante el procesamiento a través de una dendrita secundaria. Una variación permisible da como resultado una aleación que puede homogeneizarse a temperaturas comercialmente factibles, habitualmente a temperaturas del metal superiores a 1100°C y hasta la fusión incipiente de la aleación, y durante tiempos de procesamiento razonables, normalmente de menos de setenta y dos horas y preferiblemente de menos de treinta y seis horas.

Las aleaciones de la invención objeto también presentan una ductilidad en caliente razonable de manera que puede realizarse su trabajo en caliente tras la homogeneización dentro de las limitaciones de temperatura y reducción habituales de la práctica industrial actual. La práctica habitual de trabajo en caliente para las aleaciones de la invención

## ES 2 342 277 T3

objeto deben permitir razones de reducción en sección transversal superiores a tres a uno y preferiblemente superiores a cinco a uno. Además, el trabajo en caliente inicial del lingote debe ser posible a menos de 1100°C, y el trabajo en caliente de acabado para dar el tamaño de producto deseado debe ser posible a temperaturas inferiores a 950°C.

Los objetivos referentes al tratamiento térmico en disolución incluyen el objetivo de disolver por completo todos los carburos de aleación primarios (es decir,  $M_xC$  en el que  $x > 2$ ) mientras se mantiene una dispersión de refino de grano de escala fina (es decir MC) y un tamaño de grano pequeño, generalmente igual o inferior al tamaño de grano número 5 de la ASTM según la norma ASTM E112 [ASTM, ASTM E112-96, West Conshohocken, PA, 1996] que se incorpora al presente documento. Por tanto, con las aleaciones de la invención, durante el tratamiento térmico en disolución en el campo de la fase de austenita, se disuelven los carburos de aleación de escala gruesa que se formaron durante el procesamiento anterior, y el carbono en disolución resultante está entonces disponible para el refuerzo por precipitación durante el revenido. Sin embargo, durante el mismo procedimiento, los granos de austenita pueden engrosarse, reduciéndose de este modo la resistencia, tenacidad y ductilidad. Con las aleaciones de la invención, tal engrosamiento de los granos está ralentizado por los precipitados de MC que inmovilizan los límites de grano y, a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico en disolución, aumenta la cantidad de esta dispersión de refino de grano necesaria para evitar o reducir aumentos del engrosamiento de los granos. Generalmente, las aleaciones de la invención objeto disuelven completamente todos los carburos de escala gruesa, es decir  $M_xC$  en el que  $x > 2$ , mientras mantienen una dispersión de refino de grano eficaz a temperaturas de tratamiento térmico en disolución razonables en el intervalo de 850°C a 1100°C, preferiblemente de 950°C a 1050°C.

Tras el tratamiento térmico en disolución, los componentes fabricados a partir de las aleaciones de la invención objeto normalmente se enfrían rápidamente o se templean por debajo de las temperaturas a las que se forma la martensita. El resultado preferido de este procedimiento es una microestructura que consiste esencialmente en su totalidad en martensita prácticamente sin austenita conservada, otros productos de transformación tales como bainita o ferrita, ni otros productos de carburo que permanezcan o se formen durante el procedimiento. El espesor del componente que está enfriándose y los medios de enfriamiento tales como aceite, agua o aire determinar la velocidad de enfriamiento de este tipo de procedimiento. A medida que aumenta la velocidad de enfriamiento, se reduce el riesgo de formación de otros productos no martensíticos, pero potencialmente aumenta la distorsión en el componente y, por tanto, disminuye el espesor en sección de una pieza que puede procesarse. Las aleaciones de la invención objeto generalmente son totalmente martensíticas tras el enfriamiento o temple a velocidades moderadas en tamaños en sección de menos de tres pulgadas y preferiblemente de menos de seis pulgadas cuando se enfrían hasta temperaturas criogénicas, o preferiblemente hasta temperatura ambiente.

Tras el enfriamiento o temple, los componentes fabricados usando las aleaciones de la invención objeto pueden someterse a revenido en un intervalo de temperatura y durante un periodo de tiempo en el que el carbono en la aleación formará carburos  $M_2C$  coherentes a escala nanométrica mientras se evita la formación de otros productos de carburo, es decir,  $M_2C$  en el que  $x > 2$ . Durante este envejecimiento o procedimiento de endurecimiento secundario, se calienta el componente hasta la temperatura de procedimiento a una velocidad determinada por la potencia del horno y el tamaño de la sección del componente y se mantiene durante un tiempo razonable, luego se enfría o temple hasta temperatura ambiente.

Si el tratamiento en disolución anterior ha sido ineficaz en evitar la austenita conservada, el procedimiento de revenido puede dividirse en múltiples etapas en las que cada etapa de revenido está seguida por un enfriamiento o temple hasta temperatura ambiente y preferiblemente un enfriamiento posterior hasta temperaturas criogénicas para formar martensita. La temperatura del procedimiento de revenido normalmente estará entre 200°C y 600°C, preferiblemente de 450°C a 540°C y tendrá una duración de menos de veinticuatro horas, preferiblemente entre dos y diez horas. El resultado del procedimiento deseado es una matriz martensítica (generalmente libre de austenita) reforzada mediante una dispersión de carburo  $M_2C$  a escala nanométrica, carente de cementita transitoria que se forma durante las etapas iniciales del procedimiento, y sin otros carburos de aleación que pueden precipitar si el tiempo del procedimiento se vuelve demasiado largo.

Una característica significativa de las aleaciones de la invención se refiere a las altas temperaturas de revenido usadas para lograr su respuesta de endurecimiento secundario. Aunque un objetivo específico es evitar el cadmiado para la resistencia a la corrosión, muchos componentes preparados a partir de una aleación de la invención pueden requerir un procedimiento de electrochapado tales como níquel o cromo durante la fabricación o el reacondicionamiento. Los procedimientos de electrochapado introducen hidrógeno en la microestructura que puede conducir a fragilidad y debe desgasificarse por calentamiento exponiendo la pieza a temperaturas elevadas tras el chapado. Las aleaciones de la invención pueden cocerse en horno a temperaturas casi tan altas como su temperatura de revenido original sin reducir la resistencia de la aleación. Puesto que las temperaturas de revenido son significativamente superiores en las aleaciones de la invención en comparación con las aleaciones 4340 y 300M usadas comúnmente, puede realizarse el procedimiento de desgasificado mediante calentamiento de manera más rápida y fiable.

Ciertas técnicas de modificación de la superficie para conferir resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y decoración, tal como la deposición física en fase de vapor (PVD), o técnicas de endurecimiento de la superficie tales como nitruración con gas o plasma, se realizan de manera óptima a temperaturas del orden de 500°C y durante periodos del orden de horas. Otra característica de las aleaciones de la invención objeto es que el procedimiento de tratamiento térmico es compatible con las temperaturas y los programas habituales de estos procedimientos de endurecimiento o recubrimiento de la superficie.

Los componentes preparados a partir de las aleaciones de la invención objeto normalmente se fabrican o mecanizan antes del envejecimiento y el tratamiento térmico en disolución. Las operaciones de fabricación y mecanizado requieren un material que sea blando y presente una formación de virutas favorable a medida que se retira el material. Por tanto, las aleaciones de la invención objeto preferiblemente se someten a recocido tras el procedimiento de trabajo en caliente antes de suministrarse a un fabricante. El objetivo del procedimiento de recocido es reducir la dureza de una aleación de la invención objeto sin fomentar una austenita excesiva. Normalmente, se logrará el recocido calentando la aleación en el intervalo de 600°C a 850°C, preferiblemente en el intervalo de 700°C a 750°C durante un periodo de menos de veinticuatro horas, preferiblemente entre dos y ocho horas y enfriando lentamente hasta temperatura ambiente. En algunos casos, un procedimiento de recocido de múltiples etapas puede proporcionar resultados más óptimos. En un procedimiento de este tipo, puede someterse a recocido una aleación de la invención a una serie de temperaturas durante diversos tiempos que pueden estar separados o no por una etapa o etapas de enfriamiento intermedia(s).

Tras el mecanizado, el envejecimiento y el tratamiento térmico en disolución, un componente preparado a partir de una aleación de la invención objeto puede requerir una etapa de molienda para mantener las dimensiones finales deseadas de la pieza. La molienda de la superficie elimina material de la pieza por la acción abrasiva contra una muela de cerámica a alta velocidad. Es necesario evitar el daño del componente por sobrecalentamiento de la superficie de la pieza y el daño a la muela por adhesión de material. Estas complicaciones pueden evitarse principalmente disminuyendo el contenido en austenita conservada en la aleación. Por este y los demás motivos expuestos anteriormente, las aleaciones de la invención objeto presentan muy poca austenita conservada tras el tratamiento térmico en disolución.

Muchos componentes fabricados a partir de aleaciones de la invención objeto pueden requerir la unión mediante diversos procedimientos de soldadura tales como soldadura por arco con gas, soldadura por arco sumergido, soldadura por fricción-agitación, soldadura por haz de electrones y otros. Estos procedimientos requieren que el material que se solidifica en la zona de fusión o en la zona afectada por el calor de la soldadura sea dúctil tras el procesamiento. Puede usarse calor previo y calor posterior para controlar la historia térmica experimentada por la aleación dentro de la soldadura y en la zona afectada por el calor para fomentar la ductilidad de la soldadura. Un impulsor primario para las soldaduras dúctiles es un menor contenido en carbono en el material, sin embargo esto también limita la resistencia. Las aleaciones de la invención objeto logran su resistencia usando carburos  $M_2C$  a escala nanométrica muy eficaces y por tanto pueden lograr un nivel de resistencia dado con un menor contenido en carbono que aceros tales como acero 300M, fomentando en consecuencia la soldabilidad.

#### *Microestructura y características de la composición*

Los diseños de aleación consiguen la resistencia a la corrosión requerida con un contenido en Cr mínimo porque un alto contenido en Cr limita otras propiedades deseadas de varias maneras. Por ejemplo, un resultado de una mayor cantidad de Cr es la disminución de la temperatura  $M_s$  de martensita que, a su vez, limita el contenido de otros elementos de aleación deseados tales como Ni. Los altos niveles de Cr también fomentan una microsegregación en la solidificación excesiva que es difícil de eliminar con los tratamientos de homogeneización a alta temperatura. Una alta cantidad de Cr también limita la solubilidad a alta temperatura de C requerida para el refuerzo por precipitación de carburo, provocando el uso de altas temperaturas de tratamiento térmico en disolución para las que se vuelve difícil el control del tamaño de grano. Por tanto, una característica preferida de las aleaciones de la invención es la utilización de Cr en el intervalo de más de aproximadamente el 6% y menos de aproximadamente el 11% (preferiblemente menos de aproximadamente el 10%) en peso en combinación con otros elementos según se describió para lograr la resistencia a la corrosión con resistencia estructural.

Otra característica de las aleaciones es conseguir el refuerzo con carburo requerido con un contenido en carbono mínimo. Como el Cr, el C disminuye fuertemente las temperaturas  $M_s$  y eleva las temperaturas de la disolución. Un alto contenido en C también limita la soldabilidad, y puede producir problemas de corrosión asociados con la precipitación de carburo de Cr en los límites de grano. Una alta cantidad de C también limita el grado de ablandamiento que puede lograrse mediante recocido para potenciar la maquinabilidad.

Las dos características primarias que se acaban de tratar se potencian mediante el uso de Co. La interacción termodinámica de Co y Cr potencia el reparto de Cr a la película de óxido formada durante la pasivación por corrosión, proporcionando de este modo protección frente a la pérdida equivalente a la de un acero de mayor contenido en Cr. El Co también cataliza la precipitación de carburo durante el revenido a través de la potenciación de la fuerza impulsora termodinámica de la precipitación, y retardando la recuperación de la dislocación para fomentar una nucleación heterogénea de los carburos con las dislocaciones. Por tanto, C en el intervalo del 0,1% al 0,3% en peso combinado con Co en el intervalo del 8% al 17% en peso junto con Cr según se describió, y los demás elementos constituyentes minoritarios, proporciona aleaciones con resistencia a la corrosión y ultra-alta resistencia.

La combinación deseada de resistencia a la corrosión y ultra-alta resistencia también se fomenta mediante el refinamiento de la dispersión de refuerzo de carburo hasta el nivel nanoestructural, es decir, menos de aproximadamente diez nanómetros de diámetro y preferiblemente menos de aproximadamente cinco nanómetros. En comparación con otros precipitados de refuerzo tales como las fases intermetálicas empleadas en aceros maraginizados, el módulo de cizallamiento relativamente alto del carburo de aleación  $M_2C$  disminuye el tamaño de partícula óptimo para reforzar hasta un diámetro de sólo aproximadamente tres nanómetros. El refinamiento del tamaño del precipitado de carburo hasta este nivel proporciona una dispersión de refuerzo sumamente eficaz. Esto se logra obteniendo una fuerza impulsora termodinámica suficientemente alta a través de aleado. Este refinamiento proporciona el beneficio adicional de unir mediante

puede los carburos en la misma escala de longitud que la película de óxido de pasivación de modo que el Cr en los carburos pueden participar en la formación de la película. Por tanto, la formación de carburo no reduce significativamente la resistencia a la corrosión. Un beneficio adicional de la dispersión de carburo a escala nanométrica es el atrapamiento eficaz de hidrógeno en las interfases del carburo para potenciar la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. El eficaz refuerzo de carburo a escala nanométrica también hace que el sistema sea muy adecuado para el endurecimiento de la superficie mediante nitruración durante el revenido para producir carbonitruros  $M_2$  (C,N) de la misma escala de tamaño para un refuerzo adicional eficaz sin una pérdida significativa de resistencia a la corrosión. Una nitruración de este tipo puede lograr una dureza superficial de hasta 1100 de dureza Vickers (VHN) correspondiente a 70 HRC.

Se potencia adicionalmente la tenacidad a través del refino de grano mediante dispersiones óptimas de dispersiones de carburo MC de refino de grano que mantienen la inmovilización de los granos durante los tratamientos en disolución y de normalización y resisten a la nucleación de microhuecos durante la fractura dúctil. La práctica de desoxidación de la masa fundida se controla para favorecer la formación de dispersiones de MC ricas en Ti para este fin, así como para minimizar la densidad en número de partículas de inclusión de oxisulfuro y óxido que forman huecos primarios durante la fractura. En condiciones óptimas, la cantidad de MC, determinada mediante balance de masas a partir del contenido en Ti disponible, representa menos del 10% del contenido en C de la aleación. El aumento del contenido en Ni dentro de las limitaciones de los demás requisitos potencia la resistencia a la fractura frágil. El refino del tamaño de partícula de  $M_2C$  a través del control de la fuerza impulsora de la precipitación permite que se mantenga una ultra-alta resistencia a la finalización de la precipitación de  $M_2C$  con el fin de disolver por completo los carburos de cementita  $Fe_3C$  que precipitan antes de  $M_2C$  y limitan la tenacidad a la fractura a través de la nucleación de microhuecos. La disolución de la cementita se considera completa de manera eficaz cuando  $M_2C$  representa el 85% del contenido en C de la aleación, evaluado mediante la fracción de fase  $M_2C$  medida usando técnicas descritas por Montgomery [Montgomery, J. S. y G. B. Olson,  $M_2C$  Carbide Precipitation in AF1410, Gilbert R Speich Symposium: Fundamentals of Aging and Tempering in Bainitic and Martensitic Steel Products, ISS-AIME, Warrendale, PA, 177-214, 1992], que se incorpora al presente documento. La precipitación de otras fases que pueden limitar la tenacidad tales como otros carburos (por ejemplo  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  y  $M_7C_3$ ) y fases intermetálicas con empaquetamiento topológicamente compacto (TCP) (por ejemplo, fases  $\sigma$  y  $\mu$ ) se evita limitando la fuerza impulsora termodinámica para su formación.

Además de un atrapamiento de hidrógeno eficaz por los carburos  $M_2C$  a escala nanométrica para ralentizar el transporte de hidrógeno, se potencia adicionalmente la resistencia a la corrosión bajo tensión de hidrógeno controlando la segregación de impurezas y elementos de aleación en los límites de grano previos a la austenita para resistir la fractura intergranular asistida por hidrógeno. Esto se fomenta controlando el contenido de impurezas indeseables tales como P y S hasta niveles bajos y adsorbiendo sus cantidades residuales en la aleación para dar compuestos estables tales como  $La_2O_3$  o  $Ce_2O_3$ . Se potencia adicionalmente la cohesión de los límites mediante la segregación deliberada de elementos que potencian la cohesión tales como B, Mo y W durante el tratamiento térmico. Estos factores que fomentan la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión también potenciarán la resistencia a la fatiga por corrosión.

Todas estas condiciones se logran mediante la clase de las aleaciones descubiertas mientras que se mantienen temperaturas de tratamiento térmico en disolución que no son excesivamente altas. Las temperaturas  $M_s$  de martensita, medidas mediante dilatometría de templado y una fracción de transformación del 1%, también se mantienen lo suficientemente altas como para establecer una microestructura de martensita en listones y minimizar el contenido de austenita conservada que puede limitar de otro modo el límite elástico.

#### *Técnicas de procesamiento preferidas*

Pueden producirse las aleaciones a través de diversas rutas de procedimiento tales como por ejemplo colada, pulvimetalurgia o metalurgia de lingotes. Los constituyentes de la aleación pueden fundirse usando cualquier procedimiento de fusión convencional tal como fusión al aire pero se prefiere más mediante fusión por inducción a vacío (VIM). La aleación puede homogeneizarse posteriormente y trabajarse en caliente, pero se prefiere un procedimiento de fusión secundaria tal como refusión de electroescoria (ESR) o refusión por arco a vacío (VAR) con el fin de lograr propiedades de fatiga y tenacidad a la fractura mejoradas. Con el fin de lograr propiedades de fatiga y tenacidad a la fractura incluso superiores, pueden utilizarse operaciones de refusión adicionales antes de la homogeneización y el trabajo en caliente. En cualquier caso, la aleación se forma inicialmente mediante la combinación de los constituyentes en un procedimiento de fusión.

La aleación puede homogeneizarse entonces antes del trabajo en caliente o puede calentarse y trabajarse en caliente directamente. Si se usa la homogeneización, puede llevarse a cabo calentando la aleación hasta una temperatura de metal en el intervalo de aproximadamente 1100°C o 1110°C o 1120°C a 1330°C o 1340°C o 1350°C o, posiblemente tanto como 1400°C durante un periodo de tiempo de al menos cuatro horas para disolver los carburos y elementos solubles y también para homogeneizar la estructura. Uno de los criterios de diseño para la aleación es la baja microsegregación, y por tanto el tiempo requerido para la homogeneización de la aleación es normalmente menor que con otras aleaciones de acero inoxidable. Un tiempo adecuado es de seis horas o más en el intervalo de temperatura de metal de homogeneización. Normalmente, el tiempo de empapado a la temperatura de homogeneización no tiene que extenderse durante más de setenta y dos horas. Se ha encontrado que de doce a dieciocho horas en el intervalo de temperatura de homogeneización es bastante adecuado. Una temperatura de metal de homogeneización típica es de aproximadamente 1240°C.



Tras la homogeneización normalmente se trabaja en caliente la aleación. La aleación puede trabajarse en caliente mediante, pero sin limitarse a, laminación en caliente, forjado en caliente o extrusión en caliente o cualquier combinación de los mismos. Es común iniciar el trabajo en caliente inmediatamente tras el tratamiento de homogeneización con el fin de aprovechar el calor que ya hay en la aleación. Es importante que la temperatura de metal final de trabajo en caliente esté sustancialmente por debajo de la temperatura de metal de inicio de trabajo en caliente con el fin de garantizar un refinado de grano de la estructura mediante precipitación de carburos MC. Tras la primera etapa de trabajo en caliente, normalmente vuelve a calentarse la aleación para el trabajo en caliente continuado hasta la forma y el tamaño finales deseados. El intervalo de temperatura de metal de recalentamiento es de aproximadamente 950°C o 960°C o 970°C a 1230°C o 1240°C o 1250°C o posiblemente tanto como 1300°C siendo el intervalo preferido de aproximadamente 1000°C o 1010°C a 1150°C o 1160°C. La temperatura de metal de recalentamiento está cerca o por encima de la temperatura del solvus para carburos MC, y el objetivo es disolver o disolver parcialmente los constituyentes solubles que permanecen de la colada o pueden haber precipitado durante el trabajo en caliente anterior. Esta etapa de recalentamiento minimiza o evita las partículas de fase primaria y secundaria y mejora la resistencia al crecimiento de grietas por fatiga y la tenacidad a la fractura.

A medida que se trabaja en caliente de manera continua y se recalienta la aleación, el tamaño de sección transversal disminuye y, como resultado, el metal se enfría más rápidamente. Finalmente ya no es posible usar altas temperaturas de recalentamiento y debe usarse una temperatura de recalentamiento inferior. Para secciones transversales más pequeñas el intervalo de temperatura de metal de recalentamiento es de aproximadamente 840°C o 850°C o 860°C a 1080°C o 1090°C o 1100°C o posiblemente tanto como 1200°C siendo el intervalo preferido de aproximadamente 950°C o 960°C a 1000°C o 1010°C. La temperatura de metal de recalentamiento inferior para secciones transversales más pequeñas está por debajo de la temperatura del solvus para otros carburos (distintos de MC), y el objetivo es minimizar o prevenir su engrosamiento durante el recalentamiento de modo que pueden disolverse rápidamente durante el posterior tratamiento térmico en disolución o de normalización.

Las formas de productos molidos finales tales como, por ejemplo, material en barras y material para forjar, normalmente se normalizan y/o se someten a recocido antes del envío a los clientes. Durante la normalización se calienta la aleación hasta una temperatura de metal por encima de la temperatura del solvus para todos los carburos excepto los carburos MC, y el objetivo es disolver los constituyentes solubles que pueden haber precipitado durante el trabajo en caliente anterior y normalizar el tamaño de grano. El intervalo de temperatura de metal de normalización es de aproximadamente 880°C o 890°C o 900°C a 1080°C o 1090°C o 1100°C siendo el intervalo preferido de aproximadamente 1020°C a 1030°C o 1040°C. Un tiempo adecuado es de una hora o más y normalmente el tiempo de empapado a la temperatura de normalización no tiene que extenderse durante más de tres horas. Después de esto se enfría la aleación hasta temperatura ambiente.

Tras la normalización, normalmente se recuece la aleación hasta un nivel de resistencia o dureza adecuado para su procesamiento posterior por el cliente tal como, por ejemplo, mecanizado. Durante el recocido se calienta la aleación hasta un intervalo de temperatura de metal de aproximadamente 600°C o 610°C a 840°C o 850°C, preferiblemente entre 700°C y 750°C durante un periodo de al menos una hora para engrosar todos los carburos excepto el carburo MC. Un tiempo adecuado es de dos horas o más y normalmente el tiempo de empapado a la temperatura de recocido no tiene que extenderse durante más de veinticuatro horas.

Normalmente, tras haberse suministrado la aleación a un cliente y haberse procesado para dar, o casi, su forma y conformación finales, se somete a tratamiento térmico en disolución preferiblemente en el intervalo de temperatura de metal de aproximadamente 850°C o 860°C a 1090°C o 1100°C, más preferiblemente de aproximadamente 950°C a 1040°C o 1050°C durante un periodo de tres horas o menos. Un tiempo típico para el tratamiento térmico en disolución es de una hora. La temperatura de metal de tratamiento térmico en disolución está por encima de la temperatura del solvus para todos los carburos excepto los carburos MC, y el objetivo es disolver los constituyentes solubles que pueden haber precipitado durante el procesamiento anterior. Esto inhibe el crecimiento de granos al tiempo que potencia la resistencia, tenacidad a la fractura y resistencia a la fatiga.

Tras el tratamiento térmico en disolución es importante enfriar la aleación lo bastante rápido hasta aproximadamente temperatura ambiente o inferior con el fin de transformar la microestructura en una estructura predominantemente martensítica en listones y para evitar o minimizar la precipitación de límite de carburos primarios. Pueden alcanzarse velocidades de enfriamiento adecuadas con el uso de agua, aceite o diversos gases de templado dependiendo del espesor de la sección.

Tras el templado hasta temperatura ambiente puede someterse la aleación a un tratamiento criogénico o puede calentarse directamente hasta la temperatura de revenido. El tratamiento criogénico fomenta una transformación más completa de la microestructura para dar una estructura martensítica en listones. Si se usa un tratamiento criogénico, se lleva a cabo preferiblemente por debajo de aproximadamente -70°C. Un tratamiento criogénico más preferido será por debajo de aproximadamente -195°C. Un tratamiento criogénico típico está en el intervalo de temperatura de metal de aproximadamente -60°C o -70°C a -85°C o -95°C. Otro tratamiento criogénico típico está en el intervalo de temperatura de metal de aproximadamente -180°C o -190°C a -220°C o -230°C. Normalmente, el tiempo de empapado a la temperatura criogénica no tiene que extenderse durante más de diez horas. Un tiempo típico para el tratamiento criogénico es de una hora.

Tras el tratamiento criogénico, o si se omite el tratamiento criogénico, inmediatamente tras el templado, se somete a revenido la aleación a temperaturas de metal intermedias. El tratamiento de revenido está preferiblemente en el intervalo de temperatura de metal de aproximadamente 200°C o 210°C o 220°C a 580°C o 590°C o 600°C, más preferiblemente de aproximadamente 450°C a 530°C o 540°C. Normalmente, el tiempo de empapado a la temperatura de revenido no tiene que extenderse durante más de veinticuatro horas. Se ha encontrado que de dos a diez horas en el intervalo de temperatura de revenido es bastante adecuado. Durante el tratamiento de revenido, la precipitación de partículas de refuerzo de  $M_2C$  a escala nanométrica aumenta la estabilidad térmica de la aleación, y pueden alcanzarse diversas combinaciones de resistencia y tenacidad a la fractura usando diferentes combinaciones de temperatura y tiempo.

Para aleaciones de la invención con temperaturas MS inferiores, es posible potenciar adicionalmente la resistencia y la tenacidad a la fractura mediante tratamientos térmicos en múltiples etapas minimizando la austenita conservada. Los tratamientos en múltiples etapas consisten en ciclos adicionales de tratamientos criogénicos seguidos por tratamientos térmicos tal como se expuso en el texto anterior. Un ciclo adicional puede ser beneficioso pero múltiples ciclos son normalmente más beneficiosos.

En las figuras 2A y 2B se representa un ejemplo de la relación entre la ruta de procesamiento y la estabilidad de fases en una aleación particular.

La figura 2A representa las fases en equilibrio de la aleación 2C en la que el contenido en carbono es del 0,23% en peso tal como se muestra en la tabla 1.

La figura 2B da entonces a conocer la secuencia de procesamiento empleada con respecto a la aleación 2C descrita. Tras formar el fundido mediante una etapa de procesamiento en fundido, se homogeneiza la aleación a una temperatura de metal que supera la temperatura de equilibrio de fase única (fee) de aproximadamente 1220°C. Todos los carburos se solubilizan a esta temperatura. El forjado para definir una palanquilla, varilla u otra forma deseadas da como resultado el enfriamiento en un intervalo en el que pueden formarse diversos carburos complejos. La etapa de forjado puede repetirse recalentando al menos hasta el intervalo de temperatura de metal (de 980°C a 1220°C) en el que sólo los carburos MC están en equilibrio.

El posterior enfriamiento (enfriamiento al aire) dará generalmente como resultado que se conserven carburos principalmente MC, otros carburos de aleación primarios tales como  $M_7C_3$  y  $M_{23}C_6$  y la formación generalmente de una matriz martensítica. La normalización en el mismo intervalo de temperatura de metal seguida por el enfriamiento disuelve los carburos primarios  $M_7C_3$  y  $M_{23}C_6$  al tiempo que conserva los carburos MC. El recocido en el intervalo de temperatura de metal de 600°C o 610°C a 840°C o 850°C y el enfriamiento reducen el nivel de dureza hasta un valor razonable para el mecanizado. El proceso de recocido ablanda la martensita precipitando carbono en carburos de aleación que son demasiado grandes como para reforzar significativamente la aleación pero son lo bastante pequeños como para disolverse fácilmente durante un tratamiento en disolución posterior. Este proceso va seguido por el suministro del producto de aleación a un cliente para la fabricación final de una pieza componente y el acabado y tratamiento térmico apropiados.

Normalmente el cliente conformará la aleación para dar una forma adecuada. Esto irá seguido por un tratamiento térmico en disolución en el intervalo de temperatura de carburo MC y entonces un templado rápido posterior para mantener o formar la estructura martensítica deseada. Pueden emplearse entonces el revenido y el enfriamiento tal como se describió anteriormente para obtener una resistencia y tenacidad a la fractura según se desee.

### Resultados experimentales y ejemplos

Se preparó una serie de aleaciones prototipo. Se seleccionó que la práctica en fundido para el proceso de refinado fuera un fundido en vacío doble con adiciones de compuestos de adsorción de impurezas de La y Ce. No se consideraron potenciaciones de la cohesión de límite de grano de sustitución tales como W y Re en la preparación del primer prototipo, sino que se incluyó una adición de veinte partes por millón de B para este fin. Para el proceso de desoxidación, se añadió Ti como agente de desoxidación, fomentando que partículas de TiC inmovilizaran los límites de grano y redujeran el crecimiento de granos durante el tratamiento en disolución antes del revenido.

Los elementos de aleación principales en el primer prototipo son C, Mo y V (formadores de carburo  $M_2C$ ), Cr (formador de carburo  $M_7C_3$  y formador de película de pasivación de óxido), y Co y Ni (para diversas propiedades de matriz requeridas). Los parámetros de procesamiento de material y la composición de aleación exactos se determinaron mediante una síntesis de diseño global considerando los enlaces y una serie de modelos computacionales descritos en otra parte [Olson, G. B., "Computational Design of Hierarchically structured Materials", Science 277, 1237-1242, 1997]. Lo siguiente es un resumen del procedimiento prototipo inicial. Los parámetros seleccionados se indican en las figuras 3-6 por un asterisco (\*).

La cantidad de Cr se determinó mediante el requisito de resistencia a la corrosión y un modelo termodinámico de pasivación desarrollado por Campbell [Campbell, C., Systems Design of High Performance Stainless Steels, Materials Science and Engineering, Evanston, IL, Northwestern 243, 1997]. La cantidad de C se determinó mediante el requisito de resistencia y un modelo de precipitación/refuerzo de  $M_2C$  según la correlación ilustrada en la figura 3. Basándose en el objetivo de lograr una dureza de 53 HRC, se seleccionó un contenido en C del 0,14% en peso. La

temperatura de revenido y las cantidades de formadores de carburo  $M_2C$  Mo y V se determinaron para cumplir el requisito de resistencia con una cinética de precipitación de  $M_2C$  adecuada, mantener una temperatura de tratamiento en disolución de 1000°C y evitar la microsegregación. Las figuras 4 y 5 ilustran cómo se determinaron los contenidos en V y Mo finales. Se seleccionaron los contenidos finales en peso del 1,5% de Mo y el 0,5% de V. Se evaluó el nivel de microsegregación por solidificación mediante simulación de solidificación para la velocidad de enfriamiento de solidificación y la separación de brazos dendríticos asociada del procesamiento en lingotes previsto. Se determinaron las cantidades de Co y Ni para (1) mantener una temperatura de inicio martensítica de al menos 200°C, usando un modelo calibrado para temperaturas de  $M_s$  medidas mediante dilatometría de templado y una fracción de transformación del 1%, de modo que puede lograrse una estructura de matriz martensítica en listones tras el templado, (2) mantener una alta fuerza impulsora inicial de carburo  $M_2C$  para un reforzamiento eficaz, (3) mejorar la resistencia al corte de bec maximizando el contenido en Ni, y (4) mantener el contenido en Co superior al 8% en peso para alcanzar una resistencia a la recuperación de la dislocación suficiente para potenciar la nucleación de  $M_2C$  y aumentar el reparto de Cr a la película de óxido aumentando la actividad de Cr de la matriz. La figura 6 muestra que, con otras cantidades de elementos de aleación y la temperatura de revenido fijada a sus niveles finales, la optimización de los cuatro factores anteriores da como resultado la selección de cantidades de Co y Ni de aproximadamente el 13% y el 4,8% en peso, respectivamente. La temperatura de revenido y la composición de materiales se ajustaron de manera precisa inspeccionando las razones de fuerza impulsora entre  $M_2C$  y otros carburos y fases intermetálicas con referencia a estudios anteriores de otros aceros de Ni-Co endurecidos mediante precipitación.

La composición del primer prototipo de diseño designado 1 se facilita en la tabla 1 junto con iteraciones de diseño posteriores. El diseño inicial incluyó los siguientes parámetros de procesamiento:

- una fusión a vacío doble con adsorción de impurezas y desoxidación por Ti;
- una temperatura de tratamiento en disolución mínima de 1005°C, en la que esta temperatura está limitada por la formación de carburo de vanadio (VC) según el equilibrio termodinámico; y
- una temperatura de revenido de 482°C con un tiempo de revenido estimado de tres horas para alcanzar una tenacidad y resistencia óptimas.

La evaluación del primer prototipo (entrada 1 en la tabla 1) dio resultados prometedores para todas las propiedades evaluadas. Las deficiencias más significativas fueron una temperatura  $M_s$  inferior a la deseada en de 25°C a 50°C y un nivel de resistencia un 15% por debajo de los objetivos. Entonces se evaluó una segunda serie de diseños denominados 2A, 2B y 2C en la tabla 1. Los tres prototipos de segunda iteración dieron temperaturas de transformación satisfactorias, y las mejores propiedades mecánicas de la segunda iteración las mostró la aleación 2C. Basándose en la última composición de base, una serie de aleaciones de tercera iteración designadas 3A, 3B y 3C en la tabla 1 exploró variaciones menores en los carburos MC de refino de grano, comparando TiC, (Ti,V)C y NbC. Los parámetros principales fueron la fracción de fase MC y la resistencia al engrosamiento a temperaturas de disolución, sometidas a la limitación de la solubilidad completa de MC a las temperaturas de homogeneización. Seleccionando (Ti, V)C como el enfoque de refino de grano óptimo, una serie de diseños de cuarta iteración designados de 4A a 4G en la tabla 1 examinó (a) el refino de la cinética de transformación martensítica para minimizar el contenido en austenita conservada, (b) la estabilidad aumentada de carburos  $M_2C$  en competición para fomentar la disolución completa de cementita durante el reforzamiento mediante precipitación de  $M_2C$  con el fin de potenciar la tenacidad a la fractura y (c) una temperatura de hierro ( $F_o$ ) inferior utilizada basándose en el reforzamiento mediante precipitación de  $M_2C$  para evitar completamente la precipitación de cementita y potenciar la resistencia al corte. La modificación de la cinética y la termodinámica de carburos en las dos últimas series incluyó adiciones de W y Si.

Una quinta serie de aleaciones, designadas de 5B a 5F en la tabla 1, examinó los límites de Ni que pueden añadirse a la aleación para mejorar la tenacidad a la fractura disminuyendo la temperatura de transición de dúctil a frágil. Mientras que la  $M_s$  de la aleación para estas composiciones cae por debajo de la temperatura ambiente a medida que el contenido en Ni alcanza aproximadamente el 10 por ciento en peso, se encontró que someter a revenido la aleación en múltiples etapas con enfriamiento criogénico entre cada etapa podía convertir la mayoría de la austenita conservada en martensita. Esto permite que se consigan buenas propiedades de resistencia en combinación con un alto contenido en Ni para controlar el comportamiento de fractura dúctil incluso en aleaciones que son totalmente austeníticas tras el templado. Aunque el revenido múltiple se ha usado comúnmente para minimizar la austenita conservada en aceros, no se esperaba que la técnica pudiese usarse eficazmente en aleaciones con altos contenidos en Ni de este tipo y altos contenidos en austenita.

La sexta serie de aleaciones, designada de 6A a 6M en la tabla 1, se determinó para incorporar las características representadas en las primeras cinco series e incluye realizaciones preferidas de la invención. Las demás series de aleaciones son comparaciones. El procesamiento apropiado de las aleaciones descritas proporciona una fase esencialmente martensítica.

Lo siguiente es un resumen de las aleaciones y los experimentos descritos:

# ES 2 342 277 T3

TABLA I

Nota: Todos los valores en % en peso

	Aleación	C	Co	Ni	Cr	Mo	W	Si	V	Ti	Nb
5	1	0,15	13,0	4,8	9,0	1,5	-	-	0,50	0,02	-
10	2A	0,18	12,5	2,8	9,1	1,3	-	-	0,29	0,03	-
	2B	0,11	16,7	3,7	9,2	2,0	-	-	0,50	0,03	-
	2C	0,23	12,5	2,8	9,0	1,3	-	-	0,30	0,03	-
15	3A	0,24	12,4	2,8	9,0	1,3	-	-	0,29	0,02	-
	3B	0,24	12,4	2,8	9,1	1,3	-	-	0,37	0,03	-
	3C	0,24	12,4	2,8	9,0	1,3	-	-	0,34	-	0,03
20	4A	0,24	12,2	2,0	9,1	1,3	-	-	0,29	0,02	-
	4B	0,25	12,4	2,7	8,2	1,3	-	-	0,29	0,02	-
	4C	0,20	12,4	2,1	8,2	1,3	-	-	0,29	0,02	-
25	4D	0,19	14,2	2,8	6,8	2,4	1,3	-	0,28	0,02	-
	4E	0,19	12,1	2,0	8,2	1,3	2,0	-	0,28	0,02	-
30	4F	0,21	14,2	2,6	8,2	1,3	-	0,6	0,29	0,02	-
	4G	0,26	12,6	1,7	8,5	0,29	-	-	0,30	0,02	-
	5B	0,24	13,0	5,1	8,9	1,7	-	-	0,29	0,03	-
35	5C	0,25	12,2	6,2	9,0	1,3	-	-	0,29	0,03	-
	5D	0,22	15,3	4,6	8,5	1,5	0,5	-	0,28	0,03	-
	5E	0,24	13,0	7,4	8,9	1,7	-	-	0,28	0,03	-
40	5F	0,24	13,0	8,7	8,9	1,5	-	-	0,28	0,02	-
	6A	0,24	14,0	6,0	9,0	1,5	0,9	-	0,25	0,02	-
45	6B	0,22	14,0	5,4	9,0	1,0	1,5	-	0,30	0,02	-
	6C	0,22	14,0	7,2	9,0	1,0	1,0	-	0,30	0,02	-
	6D	0,23	14,0	6,5	9,0	1,0	1,2	-	0,30	0,02	-
50	6E	0,23	14,1	7,0	9,1	1,0	1,0	-	0,31	0,02	-
	6F	0,21	14,0	5,5	10,0	2,0	1,0	-	0,30	0,02	-
55	6G	0,24	13,0	7,4	8,5	1,4	2,0	-	0,30	0,02	-
	6H	0,23	12,5	2,8	9,0	1,3	2,75	-	0,30	0,02	-
	6I	0,22	14,0	5,5	8,5	2,0	1,4	0,7	0,30	0,02	-
60	6J	0,21	14,0	7,5	9,0	1,0	1,0	-	0,30	0,02	-
	6K	0,19	14,0	8,1	9,0	1,0	1,0	-	0,30	0,02	-
	6L	0,21	8,0	6,0	9,0	2,0	2,0	-	0,30	0,02	-
65	6M	0,20	8,0	6,0	9,0	2,0	2,0	0,7	0,30	0,02	-

## Ejemplo 1

La aleación 1 en la tabla 1 se sometió a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de seis pulgadas (15 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de ocho pulgadas (20 cm) de diámetro. Se homogeneizó el material durante setenta y dos horas a 1200°C, se forjó y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura  $M_s$  era de 175°C mediante dilatometría de templado y una fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante una hora, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente y se sometieron a revenido a 482°C durante ocho horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 2 a continuación.

TABLA 2

Diversas propiedades medidas para la aleación 1	
Propiedad	Valor
Límite elástico	205 ksi (1410 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	245 ksi (1690 MPa)
Alargamiento	10%
Reducción del área	48%
Dureza	51 HRC

## Ejemplo 2

La aleación 2A en la tabla 1 se sometió a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de seis pulgadas (15 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de ocho pulgadas (20 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1190°C, se forjó y se laminó para dar una barra cuadrada de 1,500 pulgadas (3,81 cm) comenzando a 1120°C, y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura  $M_s$  era de 265°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra cuadrada, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1050°C durante una hora, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido a 500°C durante cinco horas, se enfriaron al aire, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente y se sometieron a revenido a 500°C durante cinco horas y media. Las propiedades medidas se indican en la tabla 3 a continuación. La referencia a la tasa de corrosión de 15-5PH (condición H900) se realizó usando una muestra sometida a prueba en condiciones idénticas. La tasa de corrosión promedio para 15-5PH (condición H900) para esta prueba fue de 0,26 milipulgadas (6,6  $\mu\text{m}$ ) al año (mpy).

# ES 2 342 277 T3

TABLA 3

Diversas propiedades medidas para la aleación 2A	
Propiedad	Valor
Límite elástico	197 ksi (1360 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	259 ksi (1790 MPa)
Alargamiento	14%
Reducción del área	64%
Dureza	51,5 HRC
Tenacidad a la fractura $K_{IC}$	41 ksi√pulgadas (45 MPa√m)
Tensión de circuito abierto (OCP)	-0,33 V
Tasa de corrosión promedio	0,52 mpy (13,2 μm al año) (200% de 15-5PH condición H900)
$K_{ISCC}$	25 ksi√pulgadas (27 MPa√m)
Dureza de superficie nitridada	1100 HV (70 HRC)

Se mecanizaron muestras de tracción a partir de la barra cuadrada, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante setenta y cinco minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 496°C durante o bien cuatro horas o bien seis horas con tratamientos con nitrógeno líquido (LN<sub>2</sub>) durante una hora entre las etapas de revenido. Las propiedades de tracción medidas se indican en la tabla 4 a continuación.

TABLA 4

Propiedades de tracción medidas para la aleación 2A						
Tratamiento de revenido	Resistencia					
	Límite elástico (ksi) (MPa)	máxima a la tracción (ksi) (MPa)	Alarga- miento (%)	Reducción del área (%)		
12 h	208 (1430)	264 (1820)	17	64		
6 h + LN <sub>2</sub> + 6 h	216 (1490)	261 (1800)	17	65		
4 h + LN <sub>2</sub> + 4 h + LN <sub>2</sub> + 4 h	203 (1400)	262 (1910)	15	64		

## ES 2 342 277 T3

### Ejemplo 3

Se sometió la aleación 2B en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de seis pulgadas (15 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de ocho pulgadas (20 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1190°C, se forjó y se laminó para dar una barra redonda de 1,000 pulgadas (2,54 cm) de diámetro comenzando a 1120°C y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura  $M_x$  era de 225°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra redonda, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1100°C durante 70 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente y se sometieron a revenido a 482°C durante veinticuatro horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 5 a continuación.

TABLA 5

Diversas propiedades medidas para la aleación 2B	
Propiedad	Valor
Límite elástico	211 ksi (1450 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	247 ksi (1700 MPa)
Alargamiento	17%
Reducción del área	62%
Dureza	51 HRC

### Ejemplo 4

Se sometió la aleación 2C en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de seis pulgadas (15 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de ocho pulgadas (20 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1190°C, se forjó para dar una barra cuadrada de 2,250 pulgadas (5,715 cm) comenzando a 1120°C y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura  $M_s$  era de 253°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra cuadrada, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido a 498°C durante ocho horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 6 a continuación.

TABLA 6

Diversas propiedades medidas para la aleación 2C	
Propiedad	Valor
Límite elástico	221 ksi (1520 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	297 ksi (2050 MPa)
Alargamiento	12,5%
Reducción del área	58%
Dureza	55 HRC
Tenacidad a la fractura $K_{Ic}$	42 ksi√pulgadas (46 MPa√m)

## ES 2 342 277 T3

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra cuadrada, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido a 498°C durante doce horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 7 a continuación.

TABLA 7

Diversas propiedades medidas para la aleación 2C	
Propiedad	Valor
Límite elástico	223 ksi (1540 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	290 ksi (2000 MPa)
Alargamiento	13%
Reducción del área	62%
Dureza	54 HRC
Tenacidad a la fractura $K_{Ic}$	43 ksi√pulgadas (47 MPa√m)

Se mecanizaron muestras de prueba de corrosión a partir de la barra cuadrada, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido a 498°C durante ocho horas, se enfriaron al aire y se sometieron a revenido a 498°C durante cuatro horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 8 a continuación. La referencia a la tasa de corrosión de 15-5PH (condición H900) se realizó usando una muestra sometida a prueba en condiciones idénticas. La tasa de corrosión promedio para 15-5PH (condición H900) para esta prueba fue de 0,26 milipulgadas (6,6  $\mu$ m) al año (mpy).

TABLA 8

Diversas propiedades medidas para la aleación 2C	
Propiedad	Valor
Tensión de circuito abierto (OCP)	-0,32 V
Tasa de corrosión promedio	0,40 mpy (10,2 $\mu$ m al año) (150% de 15-5PH, condición H900)

Se mecanizaron muestras de tracción a partir de la barra cuadrada, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 496°C durante o bien cuatro horas o bien seis horas con tratamientos con nitrógeno líquido (LN<sub>2</sub>) durante una hora entre las etapas de revenido. Las propiedades de tracción medidas se indican en la tabla 9 a continuación.



# ES 2 342 277 T3

TABLA 9

Propiedades de tracción medidas para la aleación 2C							
Trata- miento de revenido	Límite elástico (ksi) (MPa)	Resistencia máxima a la tracción (ksi) (MPa)	Alarga - miento (%)	Reducción del área (%)	Dureza [HRC]		
12 h	213 (1470)	293 (2020)	17	63	55,5		
6 h + LN <sub>2</sub>	227 (1565)	295 (2030)	15	51	56		
+ 6 h							
4 h + LN <sub>2</sub>	223 (1540)	294 (2027)	18	64	55,5		
+ 4 h + LN <sub>2</sub> + 4 h							

## Ejemplo 5

Se sometió la aleación 3A en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de seis pulgadas (15 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de ocho pulgadas (20 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1260°C, se forjó para dar una barra cuadrada de 2,250 pulgadas (5,715 cm) comenzando a 1090°C y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura M<sub>s</sub> era de 250°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra cuadrada, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido a 510°C durante cinco horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 10 a continuación.

TABLA 10

Diversas propiedades medidas para la aleación 3A	
Propiedad	Valor
Límite elástico	228 ksi (1570 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	284 ksi (1960 MPa)
Alargamiento	16%
Reducción del área	60%
Dureza	54 HRC
Tenacidad a la fractura K <sub>IC</sub>	37 ksi√pulgadas (41 MPa√m)

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra cuadrada, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 510°C durante cuatro horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido (LN<sub>2</sub>) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 510°C durante otras cuatro horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 11 a continuación.

# ES 2 342 277 T3

TABLA 11

Diversas propiedades medidas para la aleación 3A	
Propiedad	Valor
Límite elástico	226 ksi (1560 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	279 ksi (1920 MPa)
Alargamiento	16%
Reducción del área	61%
Dureza	54 HRC
Tenacidad a la fractura $K_{IC}$	38 ksi $\sqrt{\text{pulgadas}}$ (42 MPa $\sqrt{\text{m}}$ )

Se mecanizaron muestras de prueba de corrosión a partir de la barra cuadrada, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente y se sometieron a revenido a 200°C durante una hora. Las propiedades medidas se indican en la tabla 12 a continuación. La referencia a la tasa de corrosión de 15-5PH (condición H900) se realizó usando una muestra sometida a prueba en condiciones idénticas. La tasa de corrosión promedio para 15-5PH (condición H900) para esta prueba fue de 0,20 milipulgadas (5,1  $\mu\text{m}$ ) al año (mpy).

TABLA 12

Diversas propiedades medidas para la aleación 3A	
Propiedad	Valor
Tensión de circuito abierto (OCP)	-0,29 V
Tasa de corrosión promedio	0,51 mpy (12,9 $\mu\text{m}$ al año) (255% de 15-5PH, condición H900)

Se mecanizaron muestras de prueba de corrosión a partir de la barra cuadrada, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente y se sometieron a revenido a 510°C durante ocho horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 13 a continuación.

TABLA 13

Diversas propiedades medidas para la aleación 3A	
Propiedad	Valor
Tensión de circuito abierto (OCP)	-0,26 V
Tasa de corrosión promedio	0,38 mpy (9,6 $\mu\text{m}$ al año) (190% de 15-5PH, condición H900)

## ES 2 342 277 T3

### Ejemplo 6

Se sometió la aleación 3B en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de seis pulgadas (15 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de ocho pulgadas (20 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1260°C, se forjó para dar una barra cuadrada de 2,250 pulgadas (5,715 cm) comenzando a 1090°C y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura  $M_9$  era de 240°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra cuadrada, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, y finalmente se sometieron a revenido a 510°C durante cinco horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 14 a continuación.

TABLA 14

Diversas propiedades medidas para la aleación 3B	
Propiedad	Valor
Límite elástico	235 ksi (1620 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	288 ksi (1985 MPa)
Alargamiento	16%
Reducción del área	60%
Dureza	54 HRC
Tenacidad a la fractura $K_{IC}$	38 ksi√pulgadas (42 MPa√m)

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra cuadrada, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 510°C durante cuatro horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido (LN<sub>2</sub>) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 510°C durante otras cuatro horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 15 a continuación.

TABLA 15

Diversas propiedades medidas para la aleación 3B	
Propiedad	Valor
Límite elástico	234 ksi (1610 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	281 ksi (1940 MPa)
Alargamiento	15%
Reducción del área	62%
Dureza	54 HRC
Tenacidad a la fractura $K_{IC}$	35 ksi√pulgadas (38 MPa√m)

## ES 2 342 277 T3

### Ejemplo 7

Se sometió la aleación 4A en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de cuatro pulgadas (10 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de cinco pulgadas (12,7 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1250°C, se laminó en caliente para dar un cuadrado de esquinas redondeadas de dos pulgadas (5 cm) usando recalentamientos frecuentes a 1015°C, se laminó en caliente para dar una barra rectangular de 0,750 pulgadas (1,91 cm) de espesor por 2,250 pulgadas (5,715 cm) de anchura, se normalizó y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura M<sub>s</sub> era de 275°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras prueba de corrosión a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente y se sometieron a revenido a 510°C durante doce horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 16 a continuación. La referencia a la tasa de corrosión de 15-5PH (condición H900) se realizó usando una muestra sometida a prueba en condiciones idénticas. La tasa de corrosión promedio para 15-5PH (condición H900) para esta prueba fue de 0,20 milipulgadas (5,1  $\mu\text{m}$ ) al año (mpy).

TABLA 16

Diversas propiedades medidas para la aleación 4A	
Propiedad	Valor
Tensión de circuito abierto (OCP)	-0,28 V
Tasa de corrosión promedio	0,45 mpy (11,4 $\mu\text{m}$ al año) (225% de 15-5PH, condición H900)

Se mecanizaron muestras de prueba de corrosión a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente y se sometieron a revenido a 510°C durante veinticuatro horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 17 a continuación.

TABLA 17

Diversas propiedades medidas para la aleación 4A	
Propiedad	Valor
Dureza	53 HRC
Tensión de circuito abierto (OCP)	-0,38 V
Tasa de corrosión promedio	0,88 mpy (22,3 $\mu\text{m}$ al año)

### Ejemplo 8

Se sometió la aleación 4B en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de cuatro pulgadas (10 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de cinco pulgadas (12,7 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1250°C, se laminó en caliente para dar un cuadrado de esquinas redondeadas de dos pulgadas (5 cm) usando recalentamientos frecuentes a 1015°C, se laminó en caliente para dar una barra rectangular de 0,750 pulgadas (1,91 cm) de espesor por 2,250 pulgadas (5,715 cm) de anchura, se normalizó y se recoció según la técnica de procesamiento preferida descrita anteriormente y representada en la figura 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura M<sub>s</sub> era de 285°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

## ES 2 342 277 T3

Se mecanizaron muestras de prueba de corrosión a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, y se sometieron a revenido a 510°C durante doce horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 18 a continuación. La referencia a la tasa de corrosión de 15-5PH (condición H900) se realizó usando una muestra sometida a prueba en condiciones idénticas. La tasa de corrosión promedio para 15-5PH (condición H900) para esta prueba fue de 0,20 milipulgadas (5,1  $\mu\text{m}$ ) al año (mpy).

TABLA 18

Diversas propiedades medidas para la aleación 4B	
Propiedad	Valor
Dureza	54 HRC
Tensión de circuito abierto (OCP)	-0,33 V
Tasa de corrosión promedio	1,05 mpy (26,7 $\mu\text{m}$ al año) (525% de 15-5PH, condición H900)

### Ejemplo 9

Se sometió la aleación 4C en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de cuatro pulgadas (10 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de cinco pulgadas (12,7 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1250°C, se laminó en caliente para dar un cuadrado de esquinas redondeadas de dos pulgadas (5 cm) usando recalentamientos frecuentes a 1015°C, se laminó en caliente para dar una barra rectangular de 0,750 pulgadas (1,91 cm) de espesor por 2,250 pulgadas (5,715 cm) de anchura, se normalizó y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura  $M_s$  era de 310°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 200°C durante dos horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido ( $\text{LN}_2$ ) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 200°C durante otras dos horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 19 a continuación.

TABLA 19

Diversas propiedades medidas para la aleación 4C	
Propiedad	Valor
Límite elástico	197 ksi (1360 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	258 ksi (1780 MPa)
Alargamiento	11%
Reducción del área	37%
Dureza	51 HRC

### Ejemplo 10

Se sometió la aleación 4D en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de cuatro pulgadas (10 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de cinco pulgadas (12,7 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1250°C, se laminó en caliente para dar un cuadrado de esquinas redondeadas de dos pulgadas (5 cm) usando recalentamientos frecuentes a 1015°C,

## ES 2 342 277 T3

se laminó en caliente para dar una barra rectangular de 0,750 pulgadas (1,91 cm) de espesor por 2,250 pulgadas (5,715 cm) de anchura, se normalizó y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura M era de 300°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 200°C durante dos horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido (LN<sub>2</sub>) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 200°C durante otras dos horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 20 a continuación.

TABLA 20

Diversas propiedades medidas para la aleación 4D	
Propiedad	Valor
Límite elástico	199 ksi (1370 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	263 ksi (1810 MPa)
Alargamiento	13%
Reducción del área	17%
Dureza	53 HRC

Se mecanizaron muestras de prueba de corrosión a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1000°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, y se sometieron a revenido a 510°C durante doce horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 21 a continuación. La referencia a la tasa de corrosión de 15-5PH (condición H900) se realizó usando una muestra sometida a prueba en condiciones idénticas. La tasa de corrosión promedio para 15-5PH (condición H900) durante esta prueba fue de 0,20 milipulgadas (5,1 µm) al año (mpy).

TABLA 21

Diversas propiedades medidas para la aleación 4D	
Propiedad	Valor
Tensión de circuito abierto (OCP)	-0,35 V
Tasa de corrosión promedio	1,12 mpy (28,4 µm al año) (560% de 15-5PH, condición H900)

### Ejemplo 11

Se sometió la aleación 4E en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de cuatro pulgadas (10 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de cinco pulgadas (12,7 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1250°C, se laminó en caliente para dar un cuadrado de esquinas redondeadas de dos pulgadas (5 cm) usando recalentamientos frecuentes a 1015°C, se laminó en caliente para dar una barra rectangular de 0,750 pulgadas (1,91 cm) de espesor por 2,250 pulgadas (5,715 cm) de anchura, se normalizó y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura M era de 300°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

### Ejemplo 12

Se sometió la aleación 4F en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de cuatro pulgadas (10 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de

## ES 2 342 277 T3

cinco pulgadas (12,7 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1250°C, se laminó en caliente para dar un cuadrado de esquinas redondeadas de dos pulgadas (5 cm) usando recalentamientos frecuentes a 1015°C, se laminó en caliente para dar una barra rectangular de 0,750 pulgadas (1,91 cm) de espesor por 2,250 pulgadas (5,715 cm) de anchura, se normalizó y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura M era de 300°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 200°C durante dos horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido (LN<sub>2</sub>) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 200°C durante otras dos horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 22 a continuación.

TABLA 22

Diversas propiedades medidas para la aleación 4F	
Propiedad	Valor
Límite elástico	202 ksi (1390 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	267 ksi (1840 MPa)
Alargamiento	11%
Reducción del área	15%
Dureza	51 HRC

Se mecanizaron muestras de prueba de corrosión a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1000°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, y se sometieron a revenido a 510°C durante doce horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 23 a continuación. La referencia a la tasa de corrosión de 15-5PH (condición H900) se realizó usando una muestra sometida a prueba en condiciones idénticas. La tasa de corrosión promedio para 15-5PH (condición H900) para esta prueba fue de 0,20 milipulgadas (5,1 µm) al año (mpy).

TABLA 23

Diversas propiedades medidas para la aleación 4F	
Propiedad	Valor
Tensión de circuito abierto (OCP)	-0,33 V
Tasa de corrosión promedio	0,62 mpy (15,7 µm al año) (310% de 15-55PH, condición H900)

### Ejemplo 13

Se sometió la aleación 4G en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VDN) para dar un electrodo de cuatro pulgadas (10 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de cinco pulgadas (12,7 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1250°C, se laminó en caliente para dar un cuadrado de esquinas redondeadas de dos pulgadas (5 cm) usando recalentamientos frecuentes a 1015°C, se laminó en caliente para dar una barra rectangular de 0,750 pulgadas (1,91 cm) de espesor por 2,250 pulgadas (5,715 cm) de anchura, se normalizó y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura M<sub>s</sub> era de 320°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

## Ejemplo 14

Se sometió la aleación 5B en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de cuatro pulgadas (10 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de cinco pulgadas (12,7 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1250°C, se laminó en caliente para dar un cuadrado de esquinas redondeadas de dos pulgadas (5 cm) usando recalentamientos frecuentes a 1015°C, se laminó en caliente para dar una barra rectangular de 0,750 pulgadas (1,91 cm) de espesor por 2,250 pulgadas (5,715 cm) de anchura, se normalizó y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura  $M_s$  era de 200°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 468°C durante veinticuatro horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido ( $LN_2$ ) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 468°C durante otras veinticuatro horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 24 a continuación.

TABLA 24

Diversas propiedades medidas para la aleación 5B	
Propiedad	Valor
Límite elástico	204 ksi (1410 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	265 ksi (1830 MPa)
Alargamiento	16%
Reducción del área	63%
Dureza	52 HRC

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 468°C durante treinta y seis horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido ( $LN_2$ ) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 468°C durante otras treinta y seis horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 25 a continuación.

TABLA 25

Diversas propiedades medidas para la aleación 5B	
Propiedad	Valor
Límite elástico	211 ksi (1450 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	294 ksi (2030 MPa)
Alargamiento	15%
Reducción del área	55%
Dureza	55 HRC

## Ejemplo 15

Se sometió la aleación 5C en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VYM) para dar un electrodo de cuatro pulgadas (10 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de cinco pulgadas (12,7 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1250°C, se laminó en caliente para dar un cuadrado de esquinas redondeadas de dos pulgadas (5 cm) usando recalentamientos frecuentes a 1015°C, se laminó en caliente para dar una barra rectangular de 0,750 pulgadas (1,91 cm) de espesor por 2,250 pulgadas (5,715 cm) de anchura, se normalizó y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y



## ES 2 342 277 T3

representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura M era de 180°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 468°C durante dieciséis horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido (LN<sub>2</sub>) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 468°C durante otras dieciséis horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 26 a continuación.

TABLA 26

Diversas propiedades medidas para la aleación 5C

Propiedad	Valor
Límite elástico	204 ksi (1410 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	261 ksi (1800 MPa)
Alargamiento	16%
Reducción del área	63%
Dureza	49 HRC

### Ejemplo 16

Se sometió la aleación 5D en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de cuatro pulgadas (10 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de cinco pulgadas (12,7 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1250°C, se laminó en caliente para dar un cuadrado de esquinas redondeadas de dos pulgadas (5 cm) usando recalentamientos frecuentes a 1015°C, se laminó en caliente para dar una barra rectangular de 0,750 pulgadas (1,91 cm) de espesor por 2,250 pulgadas (5,715 cm) de anchura, se normalizó y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura M era de 240°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 468°C durante veinticuatro horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido (LN<sub>2</sub>) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 468°C durante otras veinticuatro horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 27 a continuación.

TABLA 27

Diversas propiedades medidas para la aleación 5D

Propiedad	Valor
Límite elástico	228 ksi (1570 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	276 ksi (1900 MPa)
Alargamiento	16%
Reducción del área	61%
Dureza	53 HRC

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, y finalmente se sometieron a revenido a 468°C durante veintiocho horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 28 a continuación.

## ES 2 342 277 T3

TABLA 28

Diversas propiedades medidas para la aleación 5D	
Propiedad	Valor
Límite elástico	225 ksi (1550 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	300 ksi (2070 MPa)
Alargamiento	14%
Reducción del área	46%
Dureza	55 HRC

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, y finalmente se sometieron a revenido a 468°C durante setenta y dos horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 29 a continuación.

TABLA 29

Diversas propiedades medidas para la aleación 5D	
Propiedad	Valor
Límite elástico	233 ksi (1610 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	294 ksi (2030 MPa)
Alargamiento	14%
Reducción del área	11%
Dureza	54 HRC

### Ejemplo 17

Se sometió la aleación 5E en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de cuatro pulgadas (10 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de cinco pulgadas (12,7 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1250°C, se laminó en caliente para dar un cuadrado de esquinas redondeadas de dos pulgadas (5 cm) usando recalentamientos frecuentes a 1015°C, se laminó en caliente para dar una barra rectangular de 0,750 pulgadas (1,91 cm) de espesor por 2,250 pulgadas (5,715 cm) de anchura, se normalizó y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura  $M_s$  era de 165°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 468°C durante dieciséis horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido ( $LN_2$ ) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 468°C durante otras dieciséis horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 30 a continuación.

# ES 2 342 277 T3

TABLA 30

Diversas propiedades medidas para la aleación 5E	
Propiedad	Valor
Límite elástico	224 ksi (1540 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	260 ksi (1790 MPa)
Alargamiento	16%
Reducción del área	59%
Dureza	50 HRC

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 468°C durante veinticuatro horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido (LN<sub>2</sub>) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 468°C durante otras veinticuatro horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 31 a continuación.

TABLA 31

Diversas propiedades medidas para la aleación 5E	
Propiedad	Valor
Límite elástico	233 ksi (1610 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	291
Alargamiento	13%
Reducción del área	51%
Dureza	55 HRC

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 468°C durante catorce horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido (LN<sub>2</sub>) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 468°C durante catorce horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 32 a continuación.

TABLA 32

Diversas propiedades medidas para la aleación 5E	
Propiedad	Valor
Límite elástico	218 ksi (1500 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	294 ksi (2030 MPa)
Alargamiento	14%
Reducción del área	47%
Dureza	55 HRC

## ES 2 342 277 T3

### Ejemplo 18

Se sometió la aleación 5F en la tabla 1 a fusión por inducción a vacío (VIM) para dar un electrodo de cuatro pulgadas (10 cm) de diámetro que posteriormente se sometió a refusión por arco a vacío (VAR) para dar un lingote de cinco pulgadas (12,7 cm) de diámetro. Se homogeneizó el lingote durante doce horas a 1250°C, se laminó en caliente para dar un cuadrado de esquinas redondeadas de dos pulgadas (5 cm) usando recalentamientos frecuentes a 1015°C, se laminó en caliente para dar una barra rectangular de 0,750 pulgadas (1,91 cm) de espesor por 2,250 pulgadas (5,715 cm) de anchura, se normalizó y se recoció según las técnicas de procesamiento preferidas descritas anteriormente y representadas en las figuras 2A y 2B. Se mecanizaron muestras de dilatómetro y se midió que la temperatura M era inferior a 25°C mediante dilatometría de templado y fracción de transformación del 1%.

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, se sometieron a revenido en múltiples etapas a 468°C durante dieciséis horas seguido por tratamiento con nitrógeno líquido (LN<sub>2</sub>) durante una hora y finalmente se sometieron a revenido a 468°C durante otras dieciséis horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 33 a continuación.

TABLA 33

Diversas propiedades medidas para la aleación 5F	
Propiedad	Valor
Límite elástico	234 ksi (1610 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	254 ksi (1750 MPa)
Alargamiento	14%
Reducción del área	62%
Dureza	49 HRC

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, y finalmente se sometieron a revenido a 468°C durante veintiocho horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 34 a continuación.

TABLA 34

Diversas propiedades medidas para la aleación 5F	
Propiedad	Valor
Límite elástico	168 ksi (1160 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	265 ksi (1830 MPa)
Alargamiento	14%
Reducción del área	52%
Dureza	50 HRC

Se mecanizaron muestras de prueba a partir de la barra rectangular, se sometieron a tratamiento térmico en disolución a 1025°C durante 75 minutos, se templaron con aceite, se sumergieron en nitrógeno líquido durante una hora, se calentaron hasta temperatura ambiente, y finalmente se sometieron a revenido a 468°C durante cuarenta y ocho horas. Las propiedades medidas se indican en la tabla 35 a continuación.

# ES 2 342 277 T3

TABLA 35

Diversas propiedades medidas para la aleación 5F	
Propiedad	Valor
Límite elástico	168 ksi (1160 MPa)
Resistencia máxima a la tracción	246 ksi (1700 MPa)
Alargamiento	15%
Reducción del área	57%
Dureza	49 HRC

Los ejemplos de las tablas 34 y 35 ilustran los beneficios de revenido en múltiples etapas de las aleaciones para proporcionar una mayor resistencia.

Resulta esencial para el diseño de la aleación alcanzar un reforzamiento eficaz al tiempo que se mantiene la resistencia a la corrosión y el atrapamiento de hidrógeno eficaz para la resistencia a la corrosión bajo tensión. Todos estos atributos se fomentaron mediante refinado del tamaño de partícula de carburo  $M_2C$  de reforzamiento hasta un tamaño óptimo de aproximadamente tres nanómetros al finalizar la precipitación. La figura 7 muestra la obtención de imágenes a escala atómica de un carburo  $M_2C$  de tres nanómetros en la aleación 2C tratada por calor de manera óptima usando el microanálisis de sonda atómica tridimensional [M. K. Miller, Atom Probe Tomography, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Nueva York, NY, 2000], que verifican que realmente se han alcanzado la composición de partículas y el tamaño designados. Esta imagen es una reconstrucción atómica de una placa de la aleación en la que cada átomo se representa por un punto en la figura con un color y un tamaño correspondientes a su elemento. El círculo dibujado en la figura 7 representa la congregación de carbono y formadores de carburo de la aleación que definen el carburo a escala nanométrica  $M_2C$  en la imagen.

Como consecuencia, las aleaciones descubiertas tienen un intervalo preferido de combinaciones de elementos tal como se expone en la tabla 10.

TABLA 36

Todos los valores en % en peso						
C	Co	Ni	Cr	Si	Mn	Cn
de 0,1 a 0,3	de 8 a 17	de 0 a 5	de 6 a 11	<1	<0,5	<0,15

con

Mo	Nb	V	Ta	W
de 1,0 a <3	<0,3	de 0,1 a <0,8	<0,2	<3 en una cantidad para formar carburos $M_2C$ de base de Cr-Mo-W

y uno o más de:

Ti	La u otras tierras raras	Zr	B
de 0,01 a 0,05	<0,2	<0,15	<0,005

y el resto es Fe.

Preferiblemente, se evitan las impurezas; sin embargo, se toleran algunas impurezas y elementos adicionales y están dentro del alcance de la invención. Por tanto, en peso, lo más preferiblemente, S es inferior al 0,02%, P inferior al 0,012%, O inferior al 0,015% y N inferior al 0,015%. La microestructura es principalmente martensítica cuando se procesa tal como se describió y de manera deseable se mantiene como martensítica en listones con menos del 2,5% y preferiblemente menos del 1% en volumen, de austenita conservada o precipitada. La microestructura incluye principalmente carburos a escala nanométrica  $M_2C$  en los que M es uno o más elementos seleccionados del grupo que incluye Mo, Nb, V, Ta, W y Cr. La fórmula, el tamaño y la presencia de carburos son importantes. Preferiblemente, los carburos sólo están presentes en forma de  $M_2C$  y en algún grado de carburos MC sin la presencia de otros carburos y el tamaño (diámetro promedio) es inferior a aproximadamente diez nanómetros y preferiblemente está en el intervalo de aproximadamente tres nanómetros a cinco nanómetros. Se evitan específicamente otros carburos incoherentes a mayor escala tales como cementita,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  y  $M_7C_3$ . También se evitan otras fases quebradizas, tales como fases intermetálicas con empaquetamiento topológicamente compacto (TCP).

La matriz martensítica en la que se incrustan los nanocarburos de refuerzo contiene un equilibrio óptimo de Co y Ni para mantener una temperatura  $M_s$  suficientemente alta con Co suficiente para potenciar el reparto de Cr a la película de óxido de pasivación, potenciar la fuerza impulsora de  $M_2C$  y mantener la nucleación de dislocación de nanocarburos. La resistencia al corte se potencia manteniendo Ni suficiente y fomentando el refinado de granos mediante dispersiones de carburos MC estables que resisten al engrosamiento a la temperatura de tratamiento en disolución o de normalización. La composición de aleación y el procesamiento térmico se optimizan para minimizar o eliminar todas las demás partículas dispersadas que limitan la tenacidad y la resistencia a la fatiga. La resistencia a la corrosión bajo tensión por hidrógeno se potencia mediante segregación del límite de grano de elementos de potenciación de la cohesión tales como B, Mo y W, y mediante el efecto de atrapamiento de hidrógeno de la dispersión de carburos  $M_2C$  a escala nanométrica. La composición de aleación se restringe para limitar la microsegregación en condiciones de solidificación de lingotes a escala de producción.

Las composiciones de aleación específicas de la tabla 1 representan las formulaciones de comparación y óptimas y preferidas conocidas actualmente, entendiéndose que las variaciones de formulaciones coherentes con las propiedades físicas descritas, las etapas de procesamiento y dentro de los intervalos dados a conocer están dentro del alcance de la invención tal como se define por las reivindicaciones adjuntas. Estas realizaciones preferidas y las comparaciones pueden resumirse como cinco subclases de composiciones de aleación presentadas en la tabla 37. La subclase 1 tiene una composición similar a las aleaciones de comparación 2C, 3A y 3B de la tabla 1 y es óptima para un revenido de endurecimiento secundario a aproximadamente de 400°C a 600°C para precipitar carburos  $M_2C$  de base de Cr-Mo proporcionando una UTS en el intervalo de aproximadamente 270 ksi a 300 ksi (de 1860 MPa a 2070 MPa). La subclase 2 tiene una composición similar a las aleaciones de comparación 4D y 4E de la tabla 1 e incluye adiciones de W y/o Si para desestabilizar la cementita y proporcionar una mayor estabilidad térmica con un revenido de endurecimiento secundario a aproximadamente de 400°C a 600°C para precipitar carburos  $M_2C$  de base de Cr-Mo-W. Para aplicaciones que requieren una tenacidad a la fractura superior, la subclase 3 tiene una composición similar a las aleaciones de comparación 1, 2A 1, 2A y 2B en la tabla 1 y proporciona un intervalo de UTS intermedio de aproximadamente 240 ksi a 270 ksi (de 1650 MPa a 1860 MPa). La subclase 4 tiene una composición similar a las aleaciones de comparación 4F y 4G de la tabla 1 y es óptima para el revenido a baja temperatura a aproximadamente de 200°C a 300°C para precipitar carburos  $M_2C$  de base de Fe sin la precipitación de cementita. La subclase 5 de aleación es una realización de la subclase 1. La subclase 6 tiene una composición similar a la de las aleaciones 5B a 5F y 6A a 6K, sujeta a las cantidades de W. La subclase 6 proporciona una tenacidad óptima debido al superior contenido en Ni pero puede requerir tratamientos de revenido múltiple con tratamientos criogénicos entre las etapas con el fin de evitar cantidades significativas de austenita conservada en la microestructura final. La subclase 7 es una optimización adicional de la tenacidad a la fractura y es similar a las aleaciones de la invención 6L y 6M en las el contenido en Co inferior reduce la temperatura de transición de dúctil a frágil de la aleación.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 342 277 T3

TABLA 37

Todos los valores en % en peso

Sub-clase de aleación	C	Co	Ni	Cr	Mo	W	Si	V	Ti
1	de 0,20 a 0,26	de 11 a 15	de 2,0 a 3,0	de 7,5 a 9,5	de 1,0 a 2,0	<0,1	<0,25	de 0,1 a 0,5	de 0,01 a 0,05
2	de 0,20 a 0,25	de 12 a 15	de 2,0 a 3,0	de 7,0 a 9,0	de 1,0 a 3,0	<2,5	<0,75	de 0,1 a 0,5	de 0,01 a 0,05
3	de 0,10 a 0,20	de 12 a 17	de 2,5 a 5,0	de 8,5 a 9,5	de 1,0 a 2,0	<0,1	<0,25	de 0,1 a 0,5	de 0,01 a 0,05
4	de 0,25 a 0,28	de 11 a 15	de 1,0 a 3,0	de 7,0 a 9,0	<1,0	<0,1	<1,0	de 0,1 a 0,5	de 0,01 a 0,05
5	de 0,22 a 0,25	de 12 a 13	de 2,5 a 3,0	de 8,5 a 9,5	de 1,0 a 1,5	<0,1	<0,25	de 0,1 a 0,5	de 0,01 a 0,05
6	de 0,18 a 0,25	de 10 a 15	de 4,0 a 8,0	de 8,0 a 10,0	de 1,0 a 3,0	<3,0	<1,0	de 0,1 a 0,5	de 0,01 a 0,05
7	de 0,18 a 0,25	de 6 a 10	de 4,0 a 8,0	de 8,0 a 10,0	de 1,0 a 3,0	<3,0	<1,0	de 0,1 a 0,5	de 0,01 a 0,05

Por tanto, la invención que incluye la clase de aleaciones de acero estructural, resistentes a la corrosión de ultra-alta resistencia y los procedimientos para preparar y usar tales aleaciones debe limitarse sólo por las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Aleación de acero inoxidable martensítica que consiste, en combinación, en peso, en: del 0,1 al 0,3% de carbono (C), del 8 al 17% de cobalto (Co), del 6 al 12% de cromo (Cr), del 0 al 10% de níquel (Ni), del 1,0 hasta menos del 3% de molibdeno (Mo), menos del 3% de tungsteno (W) en una cantidad para formar carburos  $M_2C$  de base de Cr-Mo-W, del 0,1 hasta menos del 0,8% de vanadio (V), menos del 0,3% de niobio (Nb), del 0,01 al 0,05% de titanio (Ti); y opcionalmente menos del 1% de silicio (Si), menos del 0,5% de manganeso (Mn), menos del 0,15% de cobre (Cu), menos del 0,2% de tántalo (Ta), menos del 0,2% de lantano (La) u otros elementos de las tierras raras, menos del 0,15% de zirconio (Zr), menos del 0,005% de boro (B), menos del 0,02% de azufre (S), menos del 0,012% de fósforo (P), menos del 0,015% de oxígeno (O), menos del 0,015% de nitrógeno (N), y combinaciones de los mismos; y el resto es hierro (Fe) e impurezas adicionales; **caracterizada** por una microestructura que incluye principalmente una dispersión de carburos  $M_2C$  a escala nanométrica que tienen un diámetro inferior a diez nanómetros en los que M se selecciona del grupo que consiste en Cr, Mo, V, W, cuando está presente Nb, cuando está presente Ta, y combinaciones de los mismos; excluyendo aleaciones tales que comprenden del 0 al 5% de níquel.
2. Aleación según la reivindicación 1, que tiene una resistencia máxima a la tracción (UTS) superior a 240 ksi (1650 MPa).
3. Aleación según la reivindicación 2, en la que la UTS es superior a 280 ksi (1930 MPa).
4. Aleación según la reivindicación 1, que tiene una resistencia máxima a la tracción (UTS) superior a 240 ksi (1650 MPa) y un límite elástico (YS) superior a 200 ksi (1380 MPa).
5. Aleación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, teniendo la aleación una temperatura de inicio martensítica ( $M_s$ ) tal como se mide mediante dilatometría de templado y un factor de transformación del 1%, superior a 150°C.
6. Aleación según la reivindicación 1, en la que más del 85% en peso del contenido en carbono de la aleación comprende dichos carburos  $M_2C$  a escala nanométrica.
7. Aleación según la reivindicación 1, que tiene una resistencia máxima a la tracción (UTS) superior a 240 ksi (1650 MPa) y en la que más del aproximadamente el 85% en peso del contenido en carbono de la aleación se encuentra en carburos  $M_2C$ , en la que la temperatura de inicio martensítica ( $M_s$ ) de la aleación, tal como se mide mediante dilatometría de templado y un factor de transformación del 1%, es superior a aproximadamente 150°C, y que tiene una tasa de corrosión anual, tal como se mide mediante medición de polarización lineal en una disolución acuosa de cloruro de sodio al 3,5% en peso, inferior a aproximadamente el 250% de la tasa determinada para el acero inoxidable 15-5PH (condición H9000).
8. Aleación según la reivindicación 1, comprendiendo dicha aleación Cr y Co en combinación con carburos  $M_2C$  para proporcionar una capa de pasivación resistente a la corrosión rica en Cr.
9. Aleación según la reivindicación 1, que comprende, en combinación, en peso: del 0,18 al 0,25% de carbono (C), del 10 al 17% de cobalto (Co), hasta el 8,0% de níquel (Ni), del 8,0 al 10% de cromo (Cr), del 1,0 al 3,0% de molibdeno (Mo), menos del 3,0% de tungsteno (W), menos del 1,0% de silicio (Si) y menos del 0,8% de vanadio (V), siendo el resto hierro (Fe) e impurezas adicionales.
10. Uso de la aleación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como material de un componente aeroespacial estructural.
11. Uso según la reivindicación 10, en el que el componente aeroespacial estructural es el tren de aterrizaje.



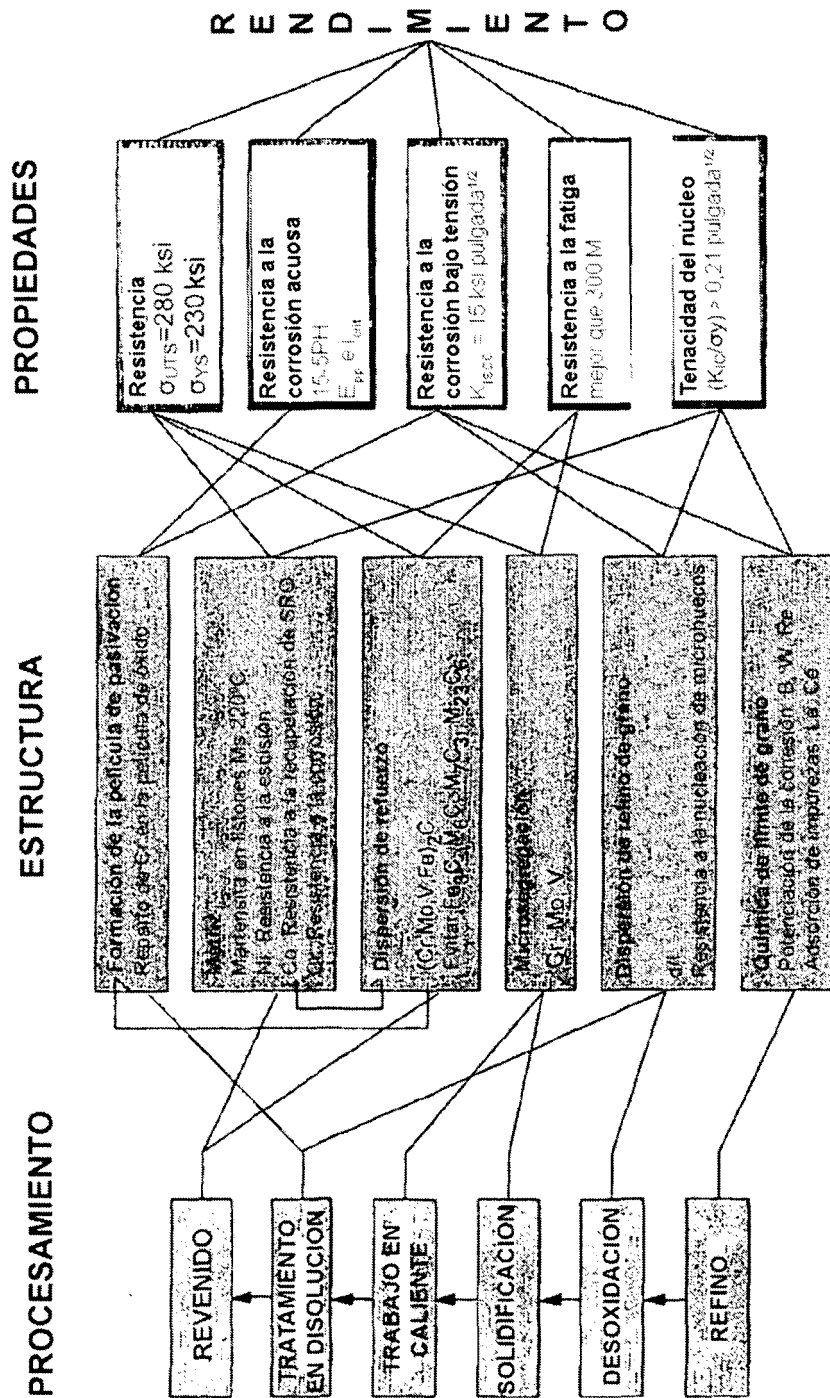
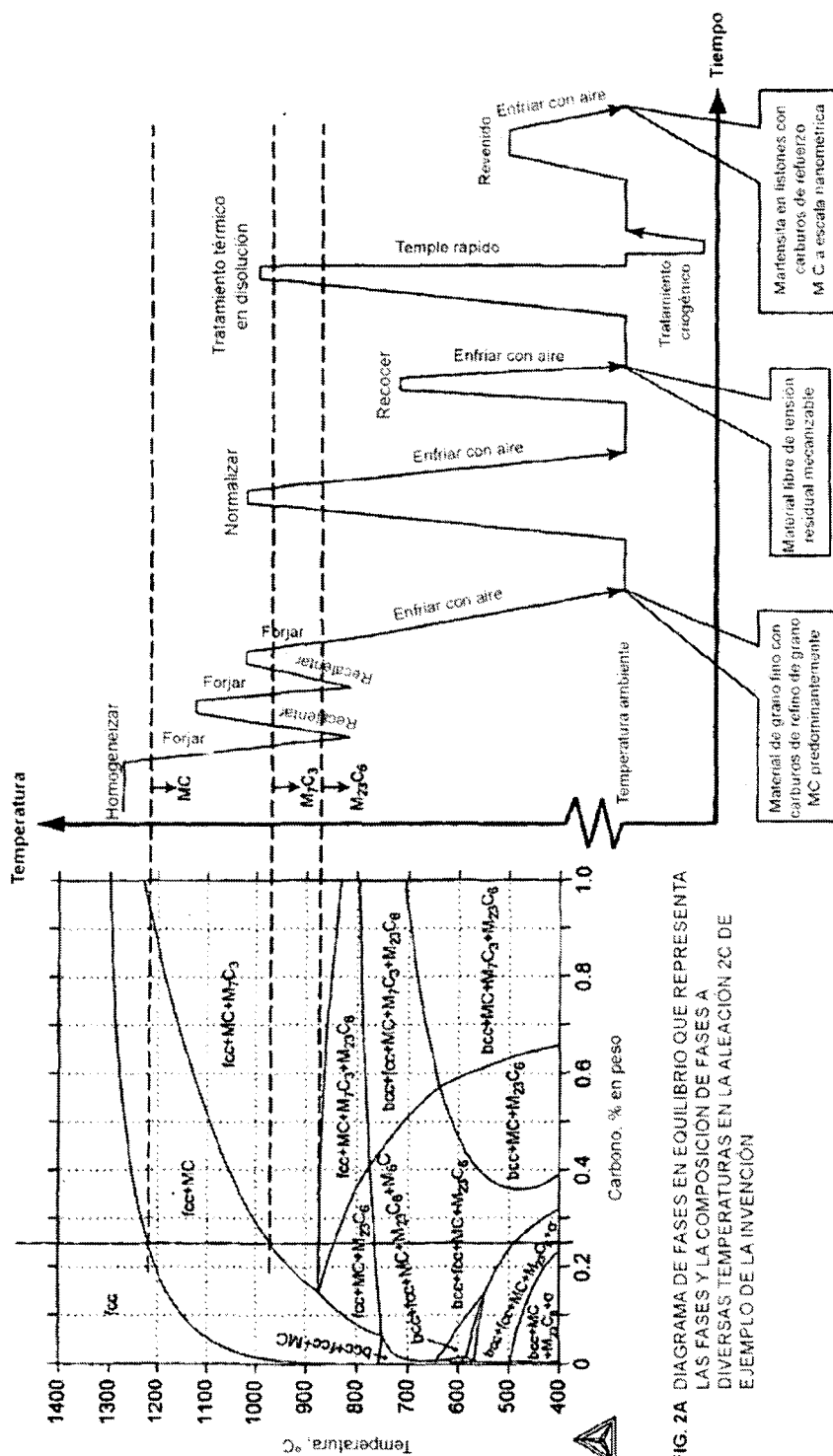


FIG. 1 DIAGRAMA DE FLUJO DE BLOQUES QUE CARACTERIZA LOS CONCEPTOS DE DISEÑO DE LAS ALEACIONES DE LA INVENCIÓN



**FIG. 2B** DIAGRAMA DE LA RUTA DE PROCESAMIENTO TÍPICA PARA LAS ALEACIONES DE LA INVENCIÓN EN RELACIÓN CON LAS FASES EN EQUILIBRIO PRESENTES.

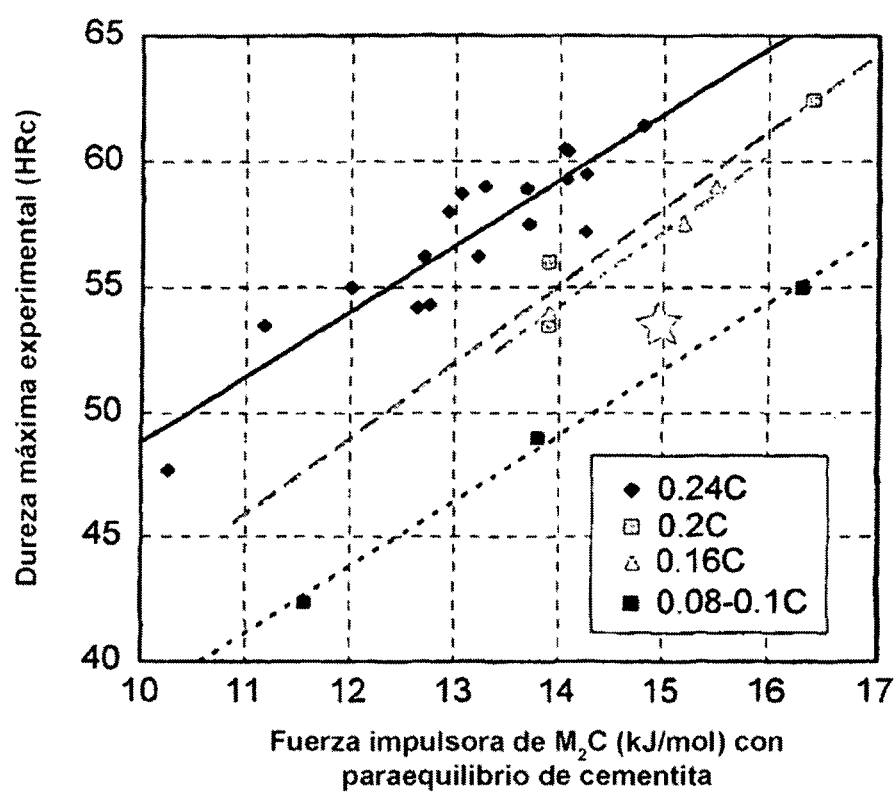


FIG. 3 CORRELACIÓN ENTRE LA DUREZA MÁXIMA Y LAS FUERZAS IMPULSORAS DE  $M_2C$  PARA UN CONTENIDO EN CARBONO (C) VARIABLE

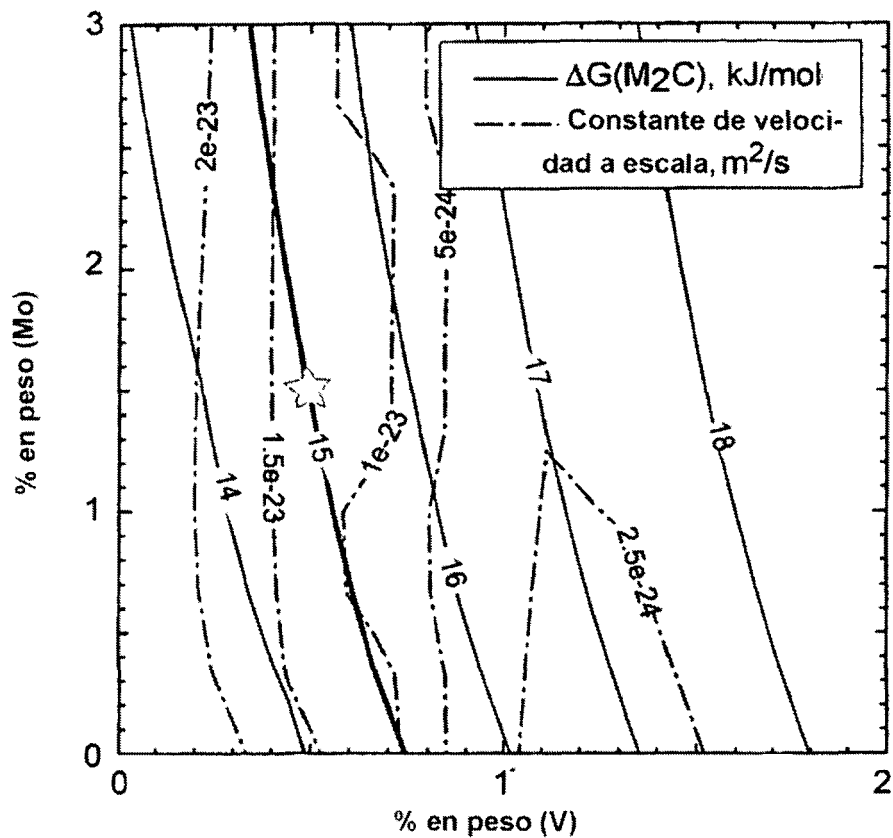


FIG. 4 PERFILES DE LA FUERZA IMPULSORA ( $\Delta G$ ) DE  $M_2C$  Y LA CONSTANTE DE VELOCIDAD A ESCALA PARA CONTENIDOS EN MOLIBDENO (Mo) Y VANADIO (V) VARIABLES, EN LOS QUE SE HA FIJADO LA TEMPERATURA EN 482°C, Y SE HAN FIJADO LAS CANTIDADES DE OTROS ELEMENTOS DE ALEACIÓN, EN PESO, EN EL 0,14% DE C, EL 9% DE Cr, EL 13% DE Co Y EL 4,8% DE Ni.

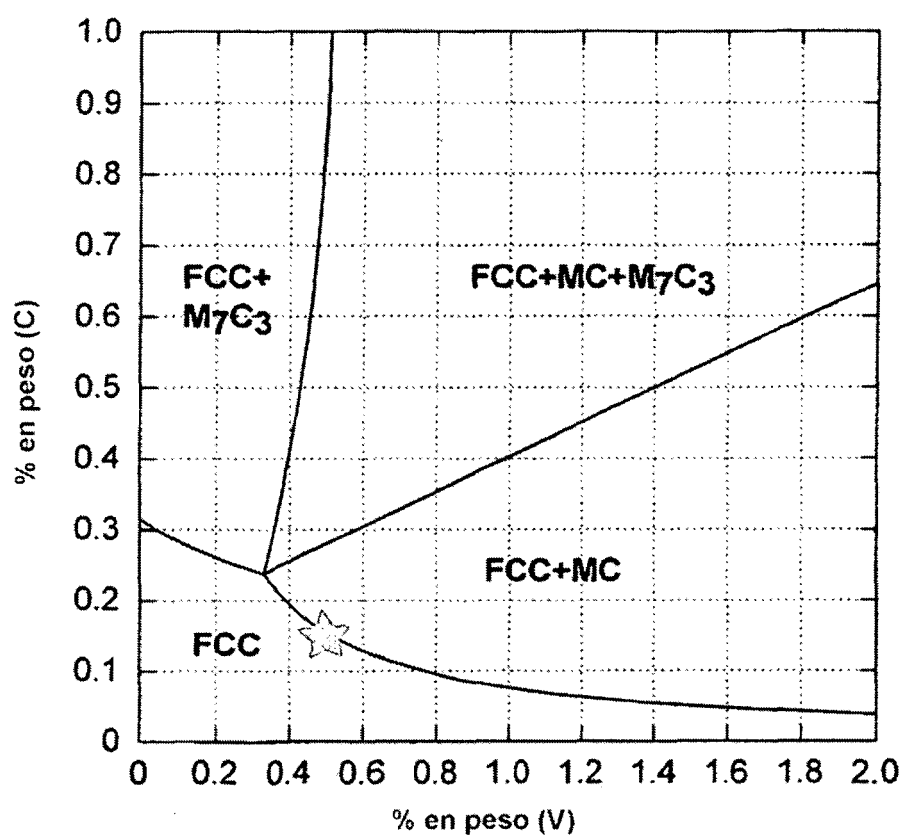


FIG. 5. DIAGRAMA DE FASES A 1000°C USADO PARA DETERMINAR EL CONTENIDO EN VANADIO (V) FINAL PARA UN CONTENIDO EN CARBONO (C) DEL 0,14% EN PESO, EN EL QUE SE HAN FIJADO LOS OTROS ELEMENTOS DE ALEACIÓN EN, EN PESO, EL 9% DE Cr, EL 1,5% DE Mo, EL 13% DE Co Y EL 4,8% DE Ni.

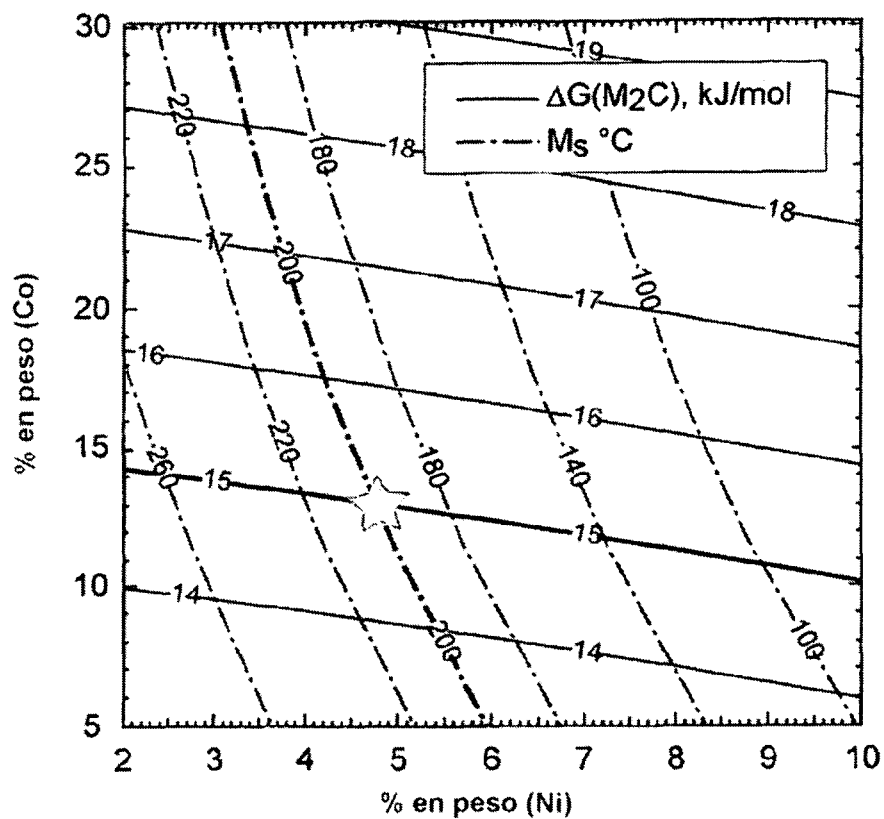


FIG. 6. PERFILES DE TEMPERATURA  $M_s$  Y FUERZA IMPULSORA ( $\Delta G$ ) DE  $M_2C$  PARA CONTENIDOS EN COBALTO (Co) Y NIQUEL (Ni) VARIABLES, EN LOS QUE SE HA FIJADO LA TEMPERATURA EN 482°C, Y SE HAN FIJADO LAS CANTIDADES DE OTROS ELEMENTOS DE ALEACIÓN EN, EN PESO, EL 0,14% DE C, EL 9% DE Cr, EL 1,5% DE Mo Y EL 0,5% DE V

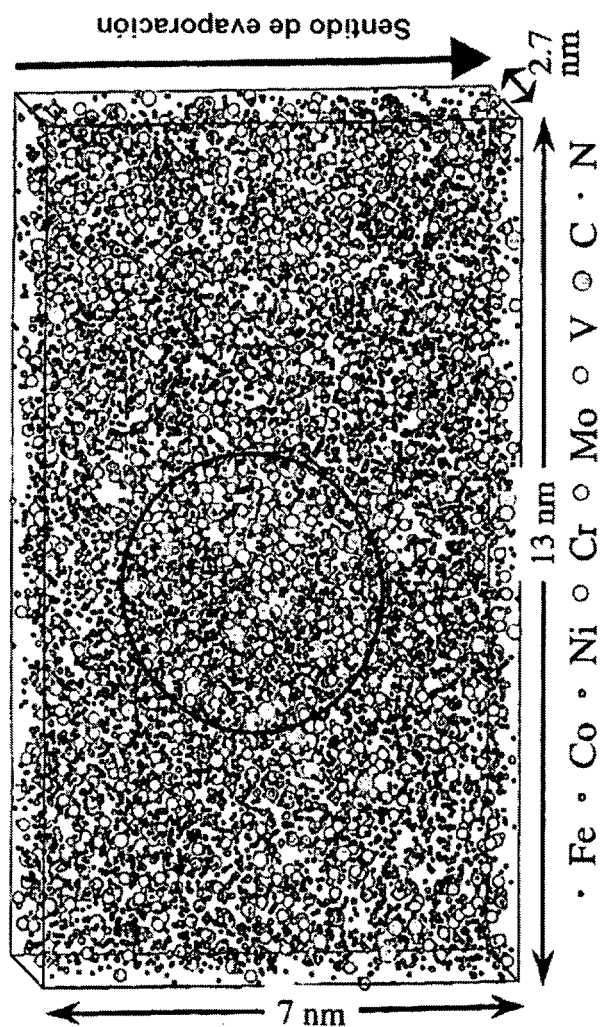


FIG. 7 IMAGEN DE SONDA ATÓMICA TRIDIMENSIONAL DE UN CARBURO  $M_3C$  SOMETIDO A TRATAMIENTO TÉRMICO DE MANERA ÓPTIMA HASTA UN DIÁMETRO DE 3 nm EN LA ALEACIÓN 2C DE EJEMPLO