

- 1 -

259141

259141

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la solicitud de

Una PATENTE DE INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA,

a favor de

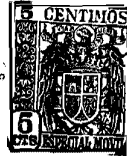
SOCIÉTÉ D' ELECTRO-CHIMIE D' ELECTRO-METALLURGIE ET
DES ACIERIES ELECTRIQUES D' UGINE, entidad de nacionalidad francesa, residente en PARIS -(8e) - 10 rue du Général Foy

por

"MEJORAS EN LOS ACEROS INOXIDABLES"

Inventores: Henri Jolivet y René Castro, ambos de nacionalidad francesa.

Con prioridad de la solicitud francesa PV 800.599 del 21 de Julio de 1959



Sabido es que para los empleos en que se desea una resistencia a la corrosión atmosférica o a la de agentes químicos de agresividad moderada, tales por ejemplo como los empleos destinados a la decoración metálica o a ciertas industrias alimenticias, se pueden utilizar de manera clásica aceros inoxidables con un 12 a un 19% de cromo sin níquel. Tales aceros poseen un contenido de carbono variable. Son caros en razón a su elevado contenido de cromo.

El objeto de la presente invención es la aplicación a esos mismos usos de tipos de acero en los que una parte del cromo es sustituida por un elemento menos costoso, resultando por consiguiente más económico.

Ya han sido descritos tipos de acero conteniendo cromo y silicio. Así, una patente alemana WALTER 340.067 del 2 de mayo de 1918, ha establecido desde esa época el principio de que el silicio podía ser parcialmente utilizado en lugar del níquel y el cobalto de los aceros inoxidables. Igualmente, una patente americana ARMSTRONG 1.456.088 del 12 de diciembre de 1919, ha expuesto la conveniencia de un tratamiento térmico para fijar en solución sólida los constitutivos de un acero conteniendo del 3 al 10% de cromo y del 0,5 al 7% de silicio, figurando el carbono en proporciones comprendidas entre el 0,4 y el 0,6%, pero pudiendo descender a 0,05% aproximadamente.

Por otra parte, HOUDREMONT, en su obra "Sonderstahlkunde", 3ª edición, 1956, T.I. página 763, ha indicado la realización efectuada de ensayos de laboratorio con aceros con un contenido de cromo comprendido entre el 3 y el 12% con escasas adiciones de silicio o de molibdeno. Estos ensayos han demostrado que, si los tipos así elaborados pre-



sentan velocidades de corrosión menores que la del acero dulce, su resistencia a la corrosión no resulta sin embargo estable más que a partir de un contenido en cromo del 12%. Se han intentado determinadas realizaciones industriales sobre la base de estos ensayos, en particular con vistas a la fabricación de tuberías de conducciones de agua con tipos de acero de un 5% de cromo y del 1 al 2% de silicio; pero los resultados no han sido favorables y los tipos de acero en cuestión no se han desarrollado.

HOUDREMONT, en el mismo tratado, T. II, página 1.177, ha señalado también que se ha tratado de hacer adiciones de silicio en aceros de construcción con escaso contenido de cromo, de elevada resistencia, con el fin de aumentar su límite elástico y de mejorar su resistencia a los agentes naturales. La mejora aportada por el silicio no ha sido observada sin embargo más que en circunstancias fortuitas y particulares, no habiéndose podido deducir ninguna conclusión sobre el comportamiento general de estos aceros ante la corrosión.

Finalmente, aleaciones conteniendo aproximadamente un 8% de cromo, un 4% de silicio, del 0,4 al 0,5% de carbono, siendo el resto hierro, han sido ya propuestas bajo el nombre de Silcromos y han sido utilizadas para ciertos usos que requieren una buena resistencia al calor. Pero se trataba de aleaciones cuyo elevado contenido en carbono les daba una naturaleza frágil y que carecían de la maleabilidad necesaria para permitir su conformación en caliente por laminado o forja. Estas aleaciones, por lo demás, no han sido nunca señaladas como poseedoras de una buena resistencia a la conformación en frío .



Las gradaciones de acero conocidas al cromo y al silicio, conteniendo por otra parte proporciones en general relativamente elevadas de carbono, no han sido pues propuestas nunca para los usos señalados.

5 La presente invención consiste en la nueva aplicación de gradaciones de acero con bajo contenido de carbono y del 7 al 12% de cromo y aproximadamente del 1 al 5% de silicio para todos los usos a que se aplicaban hasta ahora los aceros de un 15 a un 19% de cromo y para los que la solicitante ha evidenciado no solo las excelentes características de inoxidabilidad de estos aceros, sino además una maleabilidad en caliente y en frío que permite experimentar en ellos las operaciones corrientes de conformación en las fundiciones de acero y en las industrias transformadoras.

10 La invención comprende igualmente la adaptación del contenido en sílice al contenido en cromo para obtener las mejores calidades de inoxidabilidad y de conformación.

15 Los trabajos efectuados por la solicitante le han permitido en efecto precisar los límites en los que la sustitución parcial del cromo por cierta cantidad de silicio podría conducir a gradaciones de acero susceptibles de responder a las exigencias de la corrosión en condiciones análogas a las de los aceros de un 15 a un 19% de cromo solamente, satisfaciendo las características mecánicas en frío y en caliente que permiten conformar estos aceros en buenas condiciones y en particular transformarlos en palastros, barras, tubos, hilos, perfilados, piezas forjadas, etc.

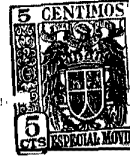
20 Sus trabajos han consistido en cierto número de ensayos realizados sobre gradaciones con variables contenidos en cromo y en silicio, que han demostrado que la resistencia

25

30

259 141

- 5 -



a la corrosión aparecía con un contenido en silicio variable, por otra parte adaptado al contenido en cromo.

5 Se sabía que solo a partir del 12 al 14% de cromo se establece en las fundiciones de acero al cromo un potencial noble y pasivo. En particular, era conocida la necesidad de poseer un contenido mínimo en cromo del 12 al 14% para resistir a la corrosión atmosférica, por ejemplo en la atmósfera de las ciudades industriales.

10 El hecho inesperado y evidenciado por los ensayos de la solicitante es el de que cuando se examinan las propiedades de las aleaciones ferro-crómicas de cromo creciente, la obtención de un potencial noble y pasivo tiene lugar con contenidos más bajos en cromo cuando se introduce en la aleación cierta cantidad de silicio.

15 Estos ensayos comprendieron pruebas de resistencia a la corrosión y mediciones de características mecánicas y otras propiedades del acero.

Resistencia a la corrosión

20 Las pruebas de corrosión se han efectuado sobre las siguientes aleaciones:

- a) 7 a 7,5% de Cr con 0 a 5% de Si.
- b) 9,5 a 10% de Cr con 0 a 5% de Si.
- c) 12% de Cr con 0 a 5% de Si.

25 Estas pruebas de corrosión se efectuaron según varios métodos:

Método 1.- Exposición de palastros colocados horizontal y oblicuamente y sometidos a la corrosión atmosférica de una atmósfera industrial. Duración de la exposición: año a año y medio.

30 Método 2.- Variaciones del potencial metal-solución E_R y



examen del encobrado de las muestras colocadas en una solución binormal en SO_4H_2 y normal en SO_4Cu .

5 Método 3.- Determinación de la velocidad de corrosión del metal en presencia de una solución de ClNa al 2% en agua destilada, saturada del oxígeno mediante el trazado de las curvas de polarización (pares de corrosión denominados idiomórficos, es decir recurriendo a factores inherentes al metal).

10 Método 4.- Determinación del dominio de pasividad (pares denominados exomórficos, es decir recurriendo a factores externos al metal).

15 El estado activo y el estado pasivo de una aleación están separados por cierto potencial metal-solución crítico denominado potencial de Flade (potencial por debajo del cual el metal no puede ser ya pasivo). Este potencial es característico de la aleación y solo depende del pH del medio y de la temperatura por una ley conocida. Es independiente del modo de obtención de la pasividad. Se ha escogido como medio de referencia líquida el ácido sulfúrico binormal aireado.

RESULTADOS

20 Los resultados de los cuatro métodos concuerdan y muestran de manera muy clara que la adición de silicio aumenta el dominio de pasividad de los aceros con un 7 a un 12% de Cr.

25 A título de ejemplo se reproducen en la siguiente tabla los resultados relativos a la influencia favorable de una adición del 3% de Si en aleaciones Fe-Cr:

150 13

27 334



	Composición	Método 1	Método 2	Método 3	Método 4
			Potencial : E _R voltios	Velocidad : de corro: sion Vo: m ² /h	Potencial : de Flade E Fiv ol tios
5	7%Cr-0% Si	Enmohecido	± 0,28	total 1,4	± 0,65
	7%Cr-3% Si	Ligeram.enm.	± 0,29	parc: 0,18	± 0,63
	7%Cr-5% Si	No enmohecido	± 0,40	nulo: 0,03	± 0,25
	10%Cr-0% Si	Liger.enmoh.	± 0,29	total 0,10	± 0,65
	10%Cr-3% Si	No enmoh.	± 0,41	nulo: 0,012	± 0,10
	12%Cr-0% Si	No enmoh.	± 0,29	vesti- 0,11	± 0,61
				gios:	
	12%Cr-3% Si	No enmohecido	± 0,45	nulo: 0,012	0,00
10	15%Cr-0% Si	No enmohecido	± 0,41	nulo: 0,012	0,02

Un acero de un contenido en cromo comprendido entre el 7 y el 10%, combinado con un contenido en Si del 3% y más, posee ya una resistencia a la corrosión equivalente a la de un acero con el 13 al 14% de Cr.

15 Para un contenido en cromo comprendido entre el 10 y el 12%, combinado con un contenido en Si del 3%, se obtiene una resistencia a la corrosión equivalente a la de los aceros con un 17% de Cr.

20 Por el método n°. 1 se observa claramente la influencia específica del silicio sobre aceros del 7 al 12%. Para los aceros del 7% de Cr. el enmohecimiento aparece tanto más tardíamente cuanto más aumenta el silicio de 0 a 3% y el acero con un 7% de Cr. y un 5% de Si no se oxida. Para los aceros con un 10% de Cr, las picaduras de corrosión no aparecen ya a partir del 2% de Si. Para los aceros con un 12% de Cr, no se manifiesta ya ninguna picadura de corrosión.

25 La siguiente tabla ofrece los resultados obtenidos por los métodos 2 y 4 relativos a esta misma influencia específica del silicio sobre el potencial para dos niveles:
30 aceros con un 10% de Cr y aceros con un 12% de Cr.

203141 - 8 -



5

COMPOSICION	Método 2 Potencial E _R voltios	Método 4 Potencial de Flade E _F voltios
10%Cr - 0% Si	+ 0,29	+ 0,65
10%Cr - 3% Si	+ 0,41	+ 0,10
10%Cr - 4% Si	+ 0,42	+ 0,02
12%Cr - 0% Si	+ 0,29	+ 0,61
12%Cr - 2% Si	+ 0,41	0,00
12%Cr - 3% Si	+ 0,45	0,00
12%Cr - 4% Si	+ 0,45	0,02
15%Cr - 0% Si	+ 0,41	+ 0,02

10

Se observa una transición muy clara (elevación del potencial metal-solución y descenso del potencial de Flade correspondiente al aumento del dominio de pasividad) entre el 2 y el 3% de Si para un 10% de Cr y entre el 0 y el 2% de Si para un 12% de Cr.

Características mecánicas.-

15

Sabido es que las características mecánicas después del recocido de los aceros Fe - Cr no dependen prácticamente del contenido en cromo, Por el contrario, la adición de silicio a esas aleaciones permite aumentar la dureza, la carga de ruptura y el límite elástico, conservándose una ductilidad y un alargamiento elevados.

20

La solicitante ha determinado por ejemplo las características mecánicas siguientes sobre palastros o barras después de un recocido a una temperatura de 750 a 800°, mantenida durante 10 minutos, seguido de una refrigeración al aire:

25

Composición	R kg/mm ²	E kg/mm ²	A % Afnor	Flecha Erichsen sobre palas- tro de 10/10
7 à 12% Cr - 0% si	45-50	25-30	35 à 40	9,6 - 10,5
- - 2% Si	58-62	40-44	29 à 35	8,6 - 9,6
- - 4% Si	74-78	60-64	23 à 29	7,9 - 8,8
- - 5% Si	83-86	70-75	21 à 26	7 - 8,2

30



Además, mediante martilleo en frío de palastro o de hilo, por ejemplo, se han obtenido características muy elevadas:

5	Composición	Carga de ruptura en kg/mm^2	
		Martilleo del 67%	Martilleo del 80%
	10% Cr - 0% Si	86	95
	10% Cr - 2% Si	106	117
	10% Cr - 4% Si	132	143

10 Estas características permiten considerar, para el juego de las proporciones relativas Cr/Si, dos categorías de aceros inoxidables de acuerdo con la invención:

15 1.- Aceros dotados de una excelente conformabilidad en frío (alargamiento y flecha elevados) conteniendo una proporción relativamente moderada de Si con un contenido más fuerte de Cr.

2.- Aceros dotados de una carga de ruptura y un límite elástico elevados, conteniendo una mayor proporción de Si y una más escasa proporción de Cr.

20 Otras propiedades.

Debido a sus contenidos en Cr y en Si, las aleaciones anteriores presentan una resistencia a la oxidación en caliente particularmente interesante. Poseen también buenas propiedades magnéticas (permeabilidad) y son soldables. Se les pueden aplicar los mismos métodos de pulimentado mecánicos o electrolíticos que a los aceros con un 15 a un 19% de Cr.

25 Resulta de todos estos ensayos que la composición de los aceros cuya aplicación constituye el objeto de la invención se caracteriza por los puntos siguientes:



200

1.- Las proporciones de Cr, de Si y de C son determinadas de tal manera que el equilibrio estructural de estos aceros sea análogo al de los aceros con un 15 a un 19% de Cr. Su estructura es mixta, siendo ferrítica - austenítica en caliente y ferrítica - martensítica en frío después del temple, siendo esta última parte susceptible de un endurecimiento mediante un recocido adecuado. Resulta enteramente ferrítica mediante un tratamiento de recocido.

2.- El contenido en cromo es superior al 7% y en general inferior al 12%, hallándose preferentemente comprendido entre el 8 y el 12%.

3.- El contenido en silicio se halla comprendido entre el 1 y el 5%, preferentemente entre el 2 y el 4%; es tanto más elevado cuanto más escaso es el contenido de cromo, dentro de los límites antes indicados.

4.- Como en los aceros del 15 al 19% de Cr, el contenido en carbono es el más escaso industrialmente realizable en condiciones económicas. Con preferencia, no debe pasar del 0,1%.

Los otros elementos aparte del Cr, Si y C son los normalmente presentes en todos los aceros especiales y no tienen ninguna influencia crítica.

El manganeso es con preferencia inferior al 1,5% y generalmente del orden del 0,5%, el azufre preferentemente inferior al 0,020% y el fósforo al 0,40%.

Los aceros cuya aplicación constituye el objeto de esta invención son susceptibles, gracias a su composición, de un modo de realización particularmente sencillo y económico. Basta, en efecto, y tal es el modo de elaboración preferente conforme a la invención, con preparar un baño de



hierro e introducir en él, por lo menos en gran parte, el silicio y el cromo simultáneamente, en forma por ejemplo de un sílico-cromo, de conveniente contenido en carbono.

5 En lo que respecta a la colada del metal en lingotera, se recomienda operar por colada bajo escoria de acuerdo con los procedimientos que constituyen el objeto de las patentes francesas n.º. 1.128.682 y AA. n.º. 67.979. Los aceros de elevado contenido en silicio colados por este método presentan en efecto superficies particularmente buenas.

10 El siguiente ejemplo ilustra el modo de elaboración preferente de los aceros conformes con la invención, así como las características obtenidas.

EJEMPLO

15 Se ha partido de un baño compuesto de chatarra clásica y de un Si - Cr de un 30% de Si, un 52% de Cr., un 0,5 de C y el resto de hierro. La elaboración se ha efectuado en horno eléctrico de arco. Se ha colado el metal en forma de lingotes de 2 t según el método de colada bajo escoria recordado anteriormente.

20 La composición del metal colado era la siguiente:

<u>C</u>	<u>Cr</u>	<u>Si</u>	<u>Mn</u>	<u>Ni</u>	<u>S</u>	<u>P</u>	<u>Az</u>
0,065	10,0	3,15	0,84	0,12	0,019	0,016	0,021

25 Estos lingotes han sido fácilmente laminados en la blooming en piezas de 1.060 x 250 x 48 mm. Estas piezas han sido, después de su amoladura, laminadas en caliente en palastros de 3 mm de espesor y luego, después de un recocido a 800°C seguido de una desoxidación al baño de sosa fluonítrica, laminadas en frío hasta un espesor de 1,2 mm. Los palastros han experimentado finalmente un recocido último
30 a 800°C y una última desoxidación.

259



Las características mecánicas del metal eran las siguientes:

	Tracción en longitud:	<u>R</u>	<u>E</u>	<u>A%</u>
		64,6	52,2	33
5	Tracción transversal:	<u>R</u>	<u>E</u>	<u>A%</u>
		67,5	56,7	31,3

Ensayo Erichsen sobre palastro de 10/10: flecha de 9,2 mm.

10 Con estos palastros se han realizado elementos de techumbres y diferentes objetos domésticos que han resistido tan perfectamente la corrosión como los elementos y objetos análogos de acero con un 15 a un 19% de Cr.

15 Los aceros considerados por la presente invención tienen las aplicaciones generales de los aceros inoxidables clásicos al cromo.

20 Su excelente resistencia a la corrosión, combinada con su aptitud para la conformación en caliente y en frío y con su bajo precio de costo debido a su composición y a su modo de elaboración, les hace particularmente indicados para los objetos siguientes, no limitativos:

a) Por el hecho de su resistencia a la corrosión:

25 Barras, anillas, hilos, tubos, perfilados y sobre todo palastros, así como los objetos fabricados por medio de estos semiproductos, en particular: edificios, techumbres, decoraciones interiores, etc.; materiales domésticos, cubiertos, cercas, etc. accesorios de automóviles, tales como adornos, parachoques, calandrias etc.; resortes y cables inoxidables.

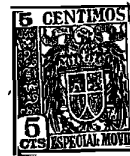
b) Por su resistencia a la oxidación en caliente:

30 Piezas de hornos, de quemadores, de escape, etc.

250141

- 13 -

200



c) Por sus propiedades magnéticas unidas a su inoxidable-
bilidad:

Palastros inoxidable para motores y transformadores.

Piezas polares que deben trabajar en condiciones co-
rosivas.

Hecha la descripción precedente, es preciso añadir
que los detalles de realización de la idea expuesta pueden
variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención
que es la que se desprende de los párrafos que anteceden
y la que se reivindica en la siguiente

N O T A

En resumen: La Patente de Invención cuyo registro
se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1.- Mejoras en los aceros inoxidable, caracterizadas
por la aplicación de gradaciones de acero de baja propor-
ción carbónica que contienen aproximadamente del 7 al 12%
de cromo y del 1 al 5% de silicio a todos los usos en los
que se aplicaban hasta ahora los aceros con un 15 a un 19%
de cromo.

2.- Mejoras en los aceros inoxidable, según la reivin-
dicación 1, caracterizadas porque tanto las excelentes ca-
racterísticas de inoxidable de estos aceros, como una
maleabilidad en caliente y en frío, que permite someterlos
a las operaciones de conformación corrientes en fundicio-
nes de acero y en las industrias transformadoras.

3.- Mejoras en los aceros inoxidable, según las reivin-
dicaciones anteriores, caracterizadas porque la adaptación
de los contenidos en cromo, en silicio y en carbono de los
citados aceros, es determinada de tal manera que su equi-
librio estructural sea análogo al de los aceros con un 15



- 14 -

a un 19% de cromo.

208

5 4.- Mejoras en los aceros inoxidables, según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por la introducción simultánea en un baño de hierro de la totalidad o de una gran parte del silicio y del cromo, por ejemplo de un silico-cromo de un contenido adecuado de carbono.

5.- Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita, MEJORAS EN LOS ACEROS INOXIDABLES.

10 Todo conforme queda descrito en la presente Memoria, que consta de catorce páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 de junio de 1960

ALFONSO UNGRIA