

PATENTE DE INVENCION

281003

22



MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN ACERO INOXIDABLE RESISTENTE A LA CORROSION, LAS PICADURAS Y EL DESLUSTRADO POR OXIDACION".

-----  
Solicitante: HER MAJESTY THE QUEEN IN RIGHT OF CANADA AS REPRESENTED BY THE MINISTER OF MINES AND TECHNICAL SURVEYS, de nacionalidad inglesa, residente en 588 Booth Street, Ottawa, Ontario (Canadá)

-----  
Inventores: D. William Austin Morgan, de nacionalidad canadiense.

D. David E.C. King, de nacionalidad británica, y  
D. Robert James McClure, de nacionalidad canadiense.-  
-----



281003

Esta invención concierne a aceros inoxidable.

Los aceros de las clases martensíticas y ferríticas son frecuentemente referidos a los de la "serie 400" y se llaman algunas veces aceros "lisos" al cromo. Así pues, éstos contienen cromo en un exceso de alrededor del 12%, y, en esencia, nada de níquel. Algo de níquel que pueda ser usado ocasionalmente en la aleación no estará presente en una cantidad que pudiera comunicar al acero una estructura austenítica.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Cuando el cromo está presente en una proporción de alrededor o mayor del 12%, origina una película continua, impermeable y no porosa de hidróxido sobre la superficie del acero bajo condiciones de oxidación (o pasivas). Esta película comunica considerable resistencia a la corrosión en un medio oxidante, pero es deteriorada en un medio corrosivo cuyo poder oxidante es bajo, tal como una solución conteniendo halógenos, en cuyo caso puede decirse que las condiciones son "activas". En condiciones completamente activas el acero inoxidable tiene una resistencia superficial al ataque algo mejor que los aceros lisos al carbono, pero es más propenso al picado y al rayado. El picado tiene lugar cuando se forman pequeños agregados cristalinos activos pasivos que se presentan como resultado en las partes de la superficie de metal que llegan a quedar expuestas por la eliminación de la película. El picado se desarrolla en grietas de la superficie del metal, tanto como bajo materias extrañas, tales como arena, adherencias y similares.

En ambientes marcadamente corrosivos, los tipos fácilmente mecanizables, tal como 416 y 430F, tienen una más baja resistencia a la corrosión por puntos que los correspondientes tipos no resultados 410 y 430, respectivamente.

Este problema de la corrosión por puntos en la serie 400 de aceros inoxidable ha sido ampliamente reconocido y se han hecho adiciones de níquel o molibdena en tales aceros para mejorar la resistencia de los mismos. El deslustrado o la decoloración pueden sobrevenir como resultado de cualquier forma



22

281003

de ataque y ello es indeseable cuando se precisa una superficie atractiva, tal como los adornos para automóvil, para los que se utiliza normalmente el acero inoxidable 430.

5. El problema de sensitización en la producción de aceros inoxidables al cromo níquel es bien conocido.

Sensitización es la precipitación de carburos de cromo en el plano de exfoliación del grano austenítico a las temperaturas de 450-900°C, dejando zonas empobrecidas de cromo y descendiendo así la resistencia a la corrosión de semejantes zonas.

10.

Para soslayar este problema, ha sido práctica general utilizar uno de los dos procedimientos siguientes:

15. a). El contenido de carbono se hace descender en tal grado (0,03% como máximo) que la pequeña cantidad de carburo de cromo formado no es suficiente para sensitizar el acero. Este procedimiento precisa un período de fundición más largo y, como consecuencia, de más alto costo.

20. b). Se añade un carburo formando constituyente, comprendiendo generalmente titanio o columbio, el cual forma un carburo más estable que el de cromo. Tanto el titanio como el columbio son relativamente caros.

25. Es un objeto de esta invención proveer un acero inoxidable al cromo, dotado de una mejor resistencia al deslustre, corrosión por puntos y corrosión superficial, en consonancia con un bajo costo.

Es también objeto de esta invención proveer un método para estabilizar aceros inoxidables al cromo níquel utilizando como constituyente un nuevo carburo estable.

30. Otro objeto es proveer un acero inoxidable al cromo níquel que incorpora un carburo estable de uranio.

Se ha encontrado que, cuando el uranio se añade como un constituyente de aleación en aceros inoxidables al cromo, se comunica a los mismos una resistencia exterior a la



281603

corrosión y al picado, así como al deslustrado, sustancialmente mejoradas. El uranio, es agregado en una proporción de 0,001-3,0% del acero, que depende de los niveles de los otros elementos fundamentales presentes.

5. Se prepara una amplia gama de aleaciones ferrosas; la composición de los principales elementos de aleación queda dentro de los límites que muestra la tabla 1.

TABLA 1

	CARBONO	- 0,03% - 0,8%
10.	CROMO	- 11,5% - 35%
	URANIO	- 0,001% - 3,0%
	NIQUEL (cuando figura)	-- hasta 2,5%
	MOLIBDENO (cuando figura)	hasta 1,0%

15. Las pruebas de corrosión en aceros de tal composición han sido realizadas utilizando una solución aireada de 10% Fe Cl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O en HCl 0,05N.

20. Esta solución fué escogida por su facilidad para atacar la película de óxido y producir picaduras. Se han realizado pruebas en un cierto número de tales aceros, en tan excepcionales condiciones. Los resultados de estas pruebas se muestran en la tabla 2. La microestructura de estos aceros resulta por tanto de enfriamiento al aire desde alrededor de los 870°C, que en los aceros al cromo equivaldría al forjado desde esa temperatura.

25. La mejora en las propiedades de resistencia a la corrosión guarda relación directa con la razón del uranio al carbono, pero esto no puede ser atribuido a la estabilización por el hecho de que los aceros se han enfriado rápidamente a través del campo de sensitización.

30. Se obtiene también una mejorada resistencia a la corrosión cuando las aleaciones son ensayadas en condiciones apropiadas de tratamiento térmico.

Si los aceros son usados en condiciones operativas



que involucran el riesgo de sensitización; la presencia de uranio en suficiente cantidad estabilizará también a aquellos y de este modo los protegerá contra la corrosión del plano de exfoliación.

**281003**

TABLA 2

TABLA DE CORROSION PUNTUAL MOSTRANDO EL EFECTO DE 4 HORAS DE EXPOSICION EN CLORURO FERRICO ACIDULADO SOBRE LA PERDIDA DE PESO POR UNIDAD DE SUPERFICIE Y EL ASPECTO SUPERFICIAL.-

Estructura	Composición %			U/C relación	Férdida de peso gramos/cm <sup>2</sup> .	Aspecto superficial
	Cr	Ni	C			
1 Ferrítica	13.5	0	0.03	0	0.03380	Ataque granular con leve picado
2 Ferrítica	13.6	0	0.03	7.34	0.03290	Sólo ataque granular
3 Ferrítica	14.0	0.04	0	0	0.03340	Intenso ataque granular
4 Ferrítica	14.1	0.04	0.35	8.76	0.03200	Intenso ataque granular limpio. Superficie más brillante.
5 Ferrítica	14.0	0.04	0.89	22.25	0.00614	Superficie brillante. Ataque de picadura.
6 Ferrítica	13.8	0.04	1.43	35.75	0.0116	Superficie brillante. Ataque de picadura.
7 Martensítica	11.8	1.96	0.10	0	0.0294	Superficie empañada. Fuerte ataque de picadura y granular.
8 Martensítica	11.7	1.89	0.09	5.33	0.00857	Superficie ligeramente empañada. Pocas picaduras.
9 Martensítica	11.6	1.90	0.09	14.34	0.00552	Superficie brillante. Algún ataque por picadura.
10 Martensítica	11.5	1.82	0.11	17.00	0.00788	Muy ligeramente empañada con ataque granular.
11 Ferrítica	17.2	0.10	0	0	0.02385	Intenso ataque granular con pequeños puntos.
12 Ferrítica	17.5	0.10	0.0036	0.036	0.01890	Superficie algo empañada con pequeños puntos.
13 Ferrítica	17.4	0.10	0.046	0.46	0.01875	Superficie menos empañada, con menos pequeños puntos.
14 Ferrítica	17.2	0.10	0.27	2.70	0.00921	Superficie brillante con solo algunas picaduras.
15 Ferrítica	24.6	0.20	0	0	0.02165	Superficie brillante con solo algunas picaduras.
16 Ferrítica	24.7	0.20	0.042	0.21	0.01130	Superficie brillante con menos picaduras.

281003





81 003

- Es evidente de los resultados expuestos en la tabla número 2 que el uranio ha mejorado la resistencia a la corrosión, a la picadura, y al deslustre en una amplia gama de aceros de estructuras ferrítica y martensítica. Para alguna composición base particular la resistencia a la corrosión parece variar directamente con la razón uranio-carbono. Cuando la aleación base contiene más cromo, o más níquel, la resistencia adicional a la corrosión obtenida es aumentada considerablemente por la presencia de uranio, de manera que se obtienen
5. óptimos resultados con relaciones uranio-carbono más bajas. Cuando la aleación base contiene más carbono, se precisa más uranio para mantener una relación dada uranio-carbono, de suerte que es deseable mantener los más bajos niveles de carbono permisibles en los diferentes grados. De cualquier modo, en
10. vista del efecto del alto contenido de cromo en el descenso de la requerida óptima relación uranio-carbón, pueden usarse aleaciones con alto contenido de carbono, acompañadas por alto contenido de cromo.
- 15.

De la comparación de resultados para las aleaciones libres de uranio 4473 y 4489 (de contenidos similares de cromo y carbono) se pone de manifiesto que la presencia de molibdeno tiene pequeña influencia sobre la resistencia a la corrosión. Se ha obtenido una mejora de propiedades añadiendo uranio al acero al molibdeno.

20.

25. Las concentraciones de los principales elementos Cr, C, U, y Ni y elementos de aleación tales como Mo (cuando se requieren especiales modificaciones estructurales) quedarían entre los límites especificados para el requerido grado, tabla número 13. Las concentraciones de Mn, Si, S y P quedarían comprendidas en las clases usualmente asociadas con los aceros
30. inoxidables al cromo, incluyendo los grados 416 y 430 F° resultados.

El uranio ha sido particularmente efectivo para mejorar la resistencia de los aceros del tipo 430 (11 a 14 en la



28.303

5. tabla 2). En estos aceros la adición de 0,0036% a 0,30% de uranio hace mostrar una marcada continuidad en la mejora de la resistencia a la corrosión y del brillo, Es evidente que, con base en la tendencia indicada en la tabla 2 y el conocimiento general en el campo de los aceros inoxidables, se obtendrían óptimos resultados empleando una proporción de uranio del 0,001 al 1%.

10. También de acuerdo con la invención, el uranio, que tiene por el carbono una mayor afinidad que el cromo, se añade a los aceros inoxidables al cromo níquel para producir carburos de uranio dispersos y evitar así la formación de carburos de cromo en los planos de exfoliación.

15. El uranio se añade en una cantidad aproximadamente correspondiente a su proporción estequiométrica con el carbono. Tal proporción es 20 veces el porcentaje de carbono en peso, en el caso de monocarburo de uranio. De acuerdo con la invención el uranio es, por tanto, añadido en la proporción de 15 a 20 veces el carbono presente.

20. Si hay azufre presente en el acero, es necesario agregar suficiente uranio adicional para combinarse con tal azufre.

25. Como se señala en la Patente relacionada con ésta y titulada: "Un procedimiento para producir un acero resulturado de fácil mecanización" el uranio añadido mejora las propiedades de los aceros resulturados fácilmente mecanizables. En la misma Patente citada el uranio se añade al acero inoxidable resulturado en un porcentaje de 1 a 9 veces el azufre presente. Así, en un acero inoxidable al cromo níquel, resulturado, el uranio es añadido en cantidad suficiente para combinarse tanto con el carbono como con el azufre presentes.

30. El acero resultante es, por tanto, no sólo estabilizado, sino que adquiere además propiedades mejoradas, resultantes de la sustitución de largas microestructuras de sulfuros de man-



281003

ganoso por las pequeñas y ampliamente dispersas partículas de sulfuros de uranio.

La estabilización de este tipo de acero ha sido evaluada usando el siguiente procedimiento:

- 5. 1.- Se corta una muestra de una barra laminada.
- 2.- Tratamiento térmico de solución (1 hora a 1035°C., seguido de temple en agua).
- 3.- Tratamiento térmico a 650°C. durante 1 hora, seguido de temple en agua. Esta fase es para asegurar la precipitación del carburo de cromo si el acero no es estabilizado.
- 10. 4.- Se determina el peso y el área superficial de la muestra.
- 5.- Se sumerge en HNO<sub>3</sub> (70%) por períodos de 24 horas.
- 15. 6.- Se determina el peso perdido por unidad de área por período de 24 horas. Esta pérdida de peso es la mediada de la estabilización. Cuanto menor es la pérdida de peso, más estable es el acero.

Los aceros inoxidable tipos 321 y 347 se han usado como tipo de comparación ya que ambos alcanzan un grado corriente de estabilización.

Los resultados de las pruebas son los siguientes:

Tipo de acero	Estabilizador %	Pérdida de peso por unidad de superficie (mg/cm <sup>2</sup> )					Promedio
		Períodos de 24 horas					
		1º	2º	3º	4º	5º	
25. 304	Ninguno	1,43					1,43
321	0,49% Ti	0,83	0,63	0,79	0,95		0,80
347	0,70% Cb	0,96	0,77	0,72	0,94		0,85
30. 304	Ninguno	1,62	1,17	2,26	1,149	1,51	1,61
304.	0,9% U	1,25	0,54	1,15	0,52	0,54	0,80

Es pues evidente que el uranio ha resultado tan efectivo como elemento estabilizador como el titanio y el columbio.



2262

281003

Además su costo, especialmente si se emplea uranio agotado, es corrientemente más bajo, y, por tanto, el uso del uranio es más económico.

- Además la utilización del uranio posee otras ventajas.
5. Por su afinidad por otros elementos tales como oxígeno, nitrógeno y azufre, limpia el acero de sulfuros y otras impurezas. Además mejora las propiedades del acero con relación a las altas temperaturas, ya que el carburo de uranio es más estable a las altas temperaturas que los de columbio o titanio.
10. Puede indicarse en relación con esto que mientras el acero estabilizado con columbio es sustancialmente más caro que el acero estabilizado con titanio, el último afecta desfavorablemente las propiedades frente a altas temperaturas ya que el carburo de titanio no es plenamente estable a altas temperaturas.
- 15.

Es evidente que pueden emplearse en combinación con el uranio otros formadores de carburos, tales como titanio y columbio.

N O T A

20. La Patente de Invención que se solicita en España, por veinte años, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN ACERO INOXIDABLE RESISTENTE A LA CORROSION, LAS PICADURAS Y EL DESLUSTRADO POR OXIDACION", con prioridad de las demandas
25. en U.S.A. serial números 141.005 y 141.006 de fecha 27 de Septiembre de 1.961, según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 1ª.- Un procedimiento para la producción de un acero
30. inoxidable resistente a la corrosión, las picaduras y el deslustrado por oxidación, según el cual se logra la estabilización de un acero inoxidable al cromo níquel liberándolo sustancialmente de carburos de cromo y sulfuros de hierro y man-

281003



ganeso e incorporando en su estructura carburos de uranio y sulfuros de uranio.

5. 2ª.- Un procedimiento para la producción de un acero inoxidable resistente a la corrosión, las picaduras y el deslustrado por oxidación, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la formación de sulfuros y carburos de uranio se logra por la adición de uranio en un porcentaje apropiado.

10. 3ª.- Un procedimiento para la producción de un acero inoxidable resistente a la corrosión, las picaduras y el deslustrado por oxidación, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el porcentaje de uranio agregado es aproximadamente 16 a 20 veces el carbono presente en la aleación.

15. 4ª.- Un procedimiento para la producción de un acero inoxidable resistente a la corrosión, las picaduras y el deslustrado por oxidación, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el porcentaje de uranio añadido es aproximadamente 20 veces el del carbono presente.

20. 5ª.- Un procedimiento para la producción de un acero inoxidable resistente a la corrosión, las picaduras y el deslustrado por oxidación, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el uranio es también añadido en un porcentaje de 1 a 9 veces el porcentaje de azufre presente.

25. 6ª.- Un procedimiento para la producción de un acero inoxidable resistente a la corrosión, las picaduras y el deslustrado por oxidación, según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el uranio es contenido como elemento de aleación en un 0,001-3,0%.

30. 7ª.- Un procedimiento para la producción de un acero inoxidable resistente a la corrosión, las picaduras y el deslustrado por oxidación, según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se incluyen como componentes de aleación al menos 11,5% de cromo y 0,03-0,75% de carbono.

8ª.- Un procedimiento para la producción de un acero



281003

inoxidable resistente a la corrosión, las picaduras y el deslustrado por oxidación, según reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por incluir como componentes de aleación 17% de cromo y 0,10% de carbono.

5. 9ª.- Un procedimiento para la producción de un acero inoxidable resistente a la corrosión, las picaduras y el deslustrado por oxidación, según reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el uranio presente en la aleación es el 0,0036%, y aquélla también contiene como componentes 14-18% de cromo y 0,10% de carbono.

10. 10ª.- Un procedimiento para la producción de un acero inoxidable resistente a la corrosión, las picaduras y el deslustrado por oxidación, según reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el uranio presente en la aleación es 0,001-1%, conteniendo también ésta como componentes 14-18% de cromo y 0,10% de carbono.

15. 11ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN ACERO INOXIDABLE RESISTENTE A LA CORROSION, LAS PICADURAS Y EL DESLUSTRADO POR OXIDACION".

20. Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria descriptiva, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 Septiembre 1.962

HER MAJESTY THE QUEEN IN RIGHT OF  
CANADA AS REPRESENTED BY THE MINIS  
TER OF MINES AND TECHNICAL SURVEYS  
P.P.

FRANCISCO GARCIA CABREZZO  
E. A.