

28 ENE 1964

P- 25.067

"High-Temperature Har-  
ging

Steel = 3729 B

REHECHA I



290535

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

CERTIFICADO D E ADICION

formulado el 2 de Agosto de 1963, con el nº 290.535

e n

E S P A Ñ A

a nombre de THE INTERNATIONAL NICKEL COMPANY (MOND) LIMITED,  
entidad británica, establecida en Thames House, Millbank,  
Londres, Inglaterra, por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATEMTE PRINCIPAL "  
nº 273346 expedida el 14-3-62, por: "Mejoras introducidas en  
la fabricación de aceros al níquel-cobalto-molibdeno"

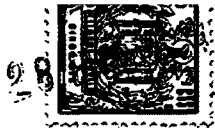
-----  
La presente invención se refiere a aceros aleados  
que son endurecibles por envejecimiento en el estado marten-  
sítico. El término "martensítico" se emplea para aquellas  
aleaciones que tienen o puede hacerse que tengan una estruc-  
5 tura matriz compuesta esencialmente de martensita, y el tér-  
mino "martensita" incluye productos de transformación de  
austenita a baja temperatura.

En la solicitud nº 273.346, los solicitantes han  
descrito y reivindicado aceros conforme a la invención con-  
10 tienen de 10 a 27 % de níquel, de 1 a 10 % de molibdeno, y de



2 a 30 % de cobalto, estando las cantidades de molibdeno  
y de cobalto relacionadas entre sí de modo que el produc-  
to de los valores numéricos de sus porcentajes (denomina-  
do de aquí en lo sucesivo "producto endurecedor") está  
5 comprendido entre 10 y 100, y de preferencia entre 15 y  
50. Pueden contener asimismo de 0 a 10 % en conjunto de  
los elementos carbono, berilio, silicio, cobre, tungsteno,  
niobio, titanio, aluminio, vanadio y nitrógeno, de 0 a 8 %  
de cromo (siempre que la suma de los contenidos de níquel  
10 y cromo no exceda de 23 %), de 0 a 5% de manganeso, de 0  
a 0,1% en total de calcio o magnesio o ambos, de 0 a 0,1%  
de boro y de 0 a 0,25% de circonio. Aparte de estos ele-  
mentos, el resto de la composición, dejando a un lado im-  
purezas, es hierro en proporción mayor que la de cualquier  
15 otro componente individualmente, y de preferencia al menos  
en un 50 %. Las cantidades de azufre y fósforo presentes  
como impurezas han de ser menores de 0,04% cada una, y de  
preferencia lo más reducidas que económicamente pueda lo-  
grarse. El manganeso se agrega generalmente como desoxidan-  
20 te, pero en grandes proporciones perjudica a la tenacidad  
de los aceros, por lo que el contenido de manganeso se  
hace preferiblemente no mayor de 1 %, y de modo sumamente  
adecuado no mayor del 0,25 %. El contenido de níquel, de  
preferencia, no excede del 23 %.

25 Al envejecer en estado martensítico, estos ace-  
ros desarrollan dureza y resistencia a la tracción muy  
elevadas, junto con otras propiedades mecánicas ventajo-  
sas. Representan un avance muy considerable en la materia,  
pero todos los aceros descritos concretamente a título de  
30 ejemplo en la Solicitud anterior, y hechos antes de la pre-



sente invención, presentan la desventaja de que pierden parte de su resistencia cuando se calientan a temperaturas comprendidas en el intervalo entre 425° y 540°C. La solución inmediata de aumentar sencillamente la resistencia de los aceros a temperatura ambiente, para compensar la pérdida de resistencia inducida térmicamente, no es efectiva porque entonces los aceros pierden su tenacidad a temperatura ambiente, y ya no son adecuados para su empleo en matricería y otros artículos sometidos, durante su empleo, a temperaturas de 500°C y superiores.

Al parecer, la pérdida de resistencia a temperaturas elevadas de estos aceros endurecidos por envejecimiento es resultado de una reversión de parte de martensita a austenita. La presente invención se basa en el descubrimiento de que es posible retardar esta reversión ajustando la composición del acero y, de esta forma, producir un acero que tiene buena resistencia y tenacidad tanto a temperaturas elevadas como a temperatura ambiente.

De acuerdo con la presente invención el acero contiene de 14 a 16% de níquel, de 4,6 a 5,2% de molibdeno, de 8,5 a 9,5 % de cobalto, de 0,1 a 0,8% de titanio, de 0,1 a 1,2% de aluminio, de 0 a 3% de vanadio, de 0 a 5,4% de niobio, de 0 a 10,5% de tántalo, de 0 a 0,03% de carbono, de 0 a 0,2% de manganeso, de 0 a 0,2% de silicio, de 0 a 0,01% de boro, y de 0 a 0,1% de zirconio, siendo hierro el resto, a excepción de las impurezas y de los elementos desoxidantes residuales, y estando correlacionados los contenidos en titanio, aluminio, vanadio, niobio y tántalo en tal forma que

30  $5 \times \%Ti + 3 \times \%Al + \%V + 0,5 \times \%Nb + 0,25 \times \%Ta = 4,5$  hasta



28

7, y

$\%V + 0,5 \times \%Nb + 0,25 \times \%Ta < 3$ . Preferiblemente, el  
 acero en estado de fusión se desoxida mediante calcio,  
 con el resultado de que puede haber en el acero hasta  
 5 0,05 o incluso 0,1% de calcio como elemento desoxidante  
 residual.

El vanadio proporciona una pequeña mejora en la  
 ductilidad, pero disminuye la fluidez del acero en estado  
 de fusión, y está preferiblemente ausente. Niobio y tánta-  
 10 lo son equivalentes del vanadio, aproximadamente en forma  
 de átomo por átomo, y, análogamente, están preferiblemen-  
 te ausentes. Por tanto, el número crítico comprendido en-  
 tre 4,5 y 7 está proporcionado preferiblemente solo por  
 aluminio y titanio, conteniendo el acero de 0,6 a 0,8%  
 15 de titanio y de 0,5 a 0,9% de aluminio, con sólo carbono,  
 manganeso, boro y zirconio presentes como elementos discre-  
 cionales, no como impurezas ni como elementos desoxidantes  
 residuales.

Para su empleo a temperaturas elevadas, es nece-  
 20 sario normalmente que un acero tenga no solo elevada re-  
 sistencia a la tracción (resistencia a corto plazo) sino  
 también buena vida respecto a la ruptura bajo esfuerzo  
 (resistencia a largo plazo), y se ha encontrado que si bien  
 un aumento del contenido en níquel mejora la resistencia a  
 25 corto plazo a 540°C, reduce la resistencia a largo plazo,  
 Para asegurar que ambas resistencias son adecuadas, el  
 contenido en níquel debe estar comprendido entre 14 y 16%.  
 También se ha encontrado que la resistencia a temperatu-  
 ras elevadas disminuye, a no ser que el mencionado número  
 30 crítico sea al menos 4,5 el contenido en níquel sea al menos 14,5



nos 8,5 %, y el contenido en cobaltoal menos 4,6 %. Por otra parte, si el número crítico es superior a 7, el contenido en molibdeno es mayor que 9,5 %, o el contenido en cobalto es mayor que 5,2%, se resiente la tenacidad a temperatura ambiente. Los contenidos en carbono superiores a 0,03% hacen disminuir la tenacidad a temperatura ambiente, y lo mejor es mantener el contenido en carbono por debajo de 0,02%.

El acero puede modificarse incluyendo uno o más de los elementos wolframio (hasta 7%), berilio (hasta 1%) y fósforo (hasta 0,5%).

Los aceros pueden modificarse también por adición de hasta 5% de cromo, reemplazando peso por peso el cromo al níquel, con mejora en la resistencia a la fluencia lenta a 540°C. Sin embargo, se reducen el límite elástico y la resistencia de rotura a la tracción y, sorprendentemente, los aceros que contienen cromo presentan resistencia a la oxidación esencialmente más pobre. Puede esperarse que los aceros libres de cromo de la presente invención, cuando se someten a ensayos de oxidación cíclica en los que el criterio de resistencia a la oxidación es la ganancia en peso por unidad de área, medida en  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , presentan una ganancia en peso menor de  $0,2 \text{ mg}/\text{cm}^2$  después de 100 horas a 540°C. Bajo las mismas condiciones, un acero en el que se sustituye un 3% de níquel por un 3% de cromo presenta una ganancia en peso de aproximadamente  $0,4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , y el bien conocido acero de herramientas con 5% de cromo - 1% de molibdeno - 1% de vanadio presenta una ganancia en peso de aproximadamente  $0,8 \text{ mg}/\text{cm}^2$ . Estos resultados muestran que los aceros libres de cromo de la presente invención



ción presentan una resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas al menos tan buena como, y quizá mejor que las aleaciones usuales de elevada resistencia.

Los aceros de acuerdo con la presente invención, después de ser convertidos en lingotes por colada, pueden ser trabajados en caliente, tratados térmicamente por disolución, enfriados para transformar la matriz al estado martensítico y envejecidos en este estado por calefacción en el intervalo de temperaturas de 425 a 540°C. El tratamiento de endurecimiento por envejecimiento durante 3 horas a 480°C es muy satisfactorio. El tratamiento térmico por disolución puede llevarse a cabo en el intervalo de temperaturas de 815° a 985°C, y preferiblemente a 985°C durante 1 hora, puesto que la vida hasta la rotura aumenta, generalmente, por el empleo de una temperatura tan elevada de tratamiento térmico de disolución.

En la Tabla I se exponen tres ejemplos de aceros de acuerdo con la presente invención:

TABLA I

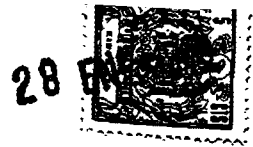
20

| Acero nº | % C   | % Ti | % Al | % Ni | % Co | % Mo | % V  |
|----------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 1        | 0,008 | 0,68 | 0,60 | 15,3 | 9,1  | 5,1  | --   |
| 2        | 0,010 | 0,70 | 0,92 | 15,1 | 9,2  | 5,1  | --   |
| 3        | 0,015 | 0,71 | 0,36 | 14,9 | 8,7  | 4,8  | 0,26 |

25

En cada acero, el resto es hierro, junto con pequeñas cantidades de silicio; manganeso, boro y zirconio dentro de los límites anteriormente expuestos, e impurezas y elemen-

30



tos desoxidantes residuales.

Se trataron térmicamente por disolución a 985°C durante 1 hora algunas muestras de estos aceros después de ser trabajados, se enfriaron con aire hasta temperatura ambiente para producir una matriz martensítica, se endurecieron por envejecimiento durante aproximadamente 3 horas a 480°C, y a continuación se enfriaron con aire hasta temperatura ambiente. Se determinaron las propiedades de las muestras así tratadas, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas. Los límites elásticos (L.E.) en kilogramos por milímetro cuadrado ( $\text{kg/mm}^2$ ), las resistencias de rotura a la tracción (R.R.T.), alargamientos (Al.), y reducciones del área (R.A.), en el caso del acero nº 2, se exponen en la tabla II.

15

TABLA II

| Temperatura del ensayo, °C | L.E. al 0,2% $\text{kg/mm}^2$ | R.R.T. $\text{kg/mm}^2$ | Al. % | R.A. % |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------|--------|
| 21                         | 198                           | 211                     | 6     | 23     |
| 150                        | 176                           | 191                     | 8     | 32     |
| 260                        | 165                           | 182                     | 9     | 40     |
| 425                        | 153                           | 169                     | 10    | 41     |
| 480                        | 144                           | 162                     | 12    | 49     |
| 540                        | 131                           | 143                     | 16    | 60     |

25

Los resultados de los ensayos de rotura bajo esfuerzo se exponen en la Tabla III:

230535



TABLA III

| Acero nº | Temperatura del ensayo, °C | Esfuerzo kg/mm <sup>2</sup> | Vida horas | Al. % | R.A. % |
|----------|----------------------------|-----------------------------|------------|-------|--------|
| 1        | 540                        | 70                          | 84         | 9     | 26     |
| 2        | 540                        | 56                          | 433        | 7     | 15     |
| 2        | 540                        | 63                          | 187        | 9     | 20     |
| 2        | 540                        | 70                          | 104        | 10    | 25     |
| 2        | 540                        | 87,9                        | 29         | 12    | 35     |
| 2        | 480                        | 87,9                        | 756        | 8     | 12     |
| 2        | 480                        | 105                         | 302        | 7     | 13     |
| 2        | 480                        | 123                         | 95         | 10    | 28     |
| 2        | 480                        | 141                         | 35         | 9     | 29     |
| 2        | 425                        | 155                         | 834        | 5     | 9      |
| 2        | 425                        | 169                         | 292        | 8     | 15     |
| 3        | 540                        | 87,9                        | 7          | 17    | 63     |

5  
10  
15

A título de comparación, un acero de acuerdo con la anterior invención de los solicitantes que es excelente para empleo a temperatura ambiente contiene 18,5% de níquel, 7,5% de cobalto, 4,8% de molibdeno, 0,4% de titanio, 0,1% de aluminio; y hasta aproximadamente 0,03% de carbono. Sin embargo, cuando este acero, después de tratamiento térmico de disolución y endurecimiento por envejecimiento en estado martensítico, se ensaya a temperaturas elevadas, sus propiedades sufren considerablemente, como se muestra en la Tabla IV, que puede compararse directamente con la Tabla II.

290535

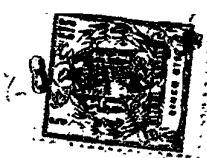


TABLA IV

| Temperatura del ensayo, °C | Temperatura del tratamiento térmico de disolución, °C | L.E. al 0,2%<br>kg/mm <sup>2</sup> | R.R. %<br>kg/mm <sup>2</sup> | Al. % | R.A. % |    |
|----------------------------|---|------------------------------------|------------------------------|-------|--------|----|
| 5                          | 21  | 815                                | 174                          | 180   | 12     | 54 |
|                            | 315   | 815                                | 157                          | 164   | 6      | 43 |
|                            | 425   | 815                                | 148                          | 155   | 6      | 46 |
|                            | 480   | 815                                | 130                          | 141   | 9      | 46 |
|                            | 540   | 815                                | 90,7                         | 105   | 11     | 59 |
| 10                         | 315   | 985                                | 155                          | 162   | 6      | 39 |
|                            | 425   | 985                                | 139                          | 150   | 6      | 45 |
|                            | 480   | 985                                | 122                          | 131   | 11     | 55 |
|                            | 540   | 985                                | 90,7                         | 101   | 14     | 65 |

15

Los aceros de la presente invención son particularmente adecuados para su empleo en matricería y herramientas empleadas a temperaturas elevadas, por ejemplo, matrices para forjado en caliente y matrices para extrusión en caliente, componentes de cohetaria y aviación que se calientan durante su servicio a temperaturas hasta 540°C, por ejemplo, piezas de faldón para cohetes, ejes y rotores para equipos generadores, tubos de mortero, cañones de armas de fuego, y en planta química. Los aceros pueden emplearse también para elementos de sujeción y otras piezas sometidas a temperaturas elevadas de forma intermitente. Debido a su buena ductilidad, los aceros pueden fabricarse como varilla elaborada en caliente o elaborada en frío, barra, plancha, pletina, placa, tubo, alambre, perfil de extrusión, tocho y hoja.

30



La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 3 de Agosto de 1962, bajo el nº214.475, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Certificado de Adición son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal o sea en la fabricación de un acero al níquel-cobalto-molibdeno que es endurecible por envejecimiento en el estado martensítico, caracterizadas porque este acero contiene de 14 a 16% de níquel, de 4,6 a 5,2% de molibdeno, de 8,5 a 9,5% de cobalto, de 0,1 a 0,8% de titanio, de 0,1 a 1,2% de aluminio, de 0 a 3% de vanadio, de 0 a 5,4% de niobio, de 0 a 10,5% de tantalio, de 0 a 0,03% de carbono, de 0 a 0,2% de manganeso, de 0 a 0,2% de silicio, de 0 a 0,01% de boro y de 0 a 0,1% de circonio, y el resto es hierro, a excepción de las impurezas y los elementos desoxidantes residuales, y los contenidos de titanio, aluminio, vanadio, niobio y tantalio están relacionados entre sí de forma que

$$5 \times \%Ti + 3 \times \%Al + \%V + 0,5 \times \%Nb + 0,25 \times \%Ta = 4,5 \text{ a } 7 \text{ y}$$

$$30 \quad \%V + 0,5 \times \%Nb + 0,25 \times \%Ta \leq 3.$$

200535



2.- Mejoras según se reivindican en el punto 1, según las cuales cromo hasta el 5% reemplaza a un peso igual de níquel.

3.- Mejoras introducidas el objeto de la patente principal o sea en la fabricación de un acero al níquel-cobalto-molibdeno que es endurecible por envejecimiento en el estado martensítico, caracterizadas porque dicho acero contiene de 14 a 16% de níquel, de 4,6 a 5,2% de molibdeno, de 8,5 a 9,5% de cobalto, de 0,6 a 0,8% de titanio, de 0,5 a 0,9% de aluminio, de 0 a 0,03% de carbono, de 0 a 0,2% de manganeso, de 0 a 0,2% de silicio, de 0 a 0,01% de boro y de 0 a 0,1% de zirconio, y el resto es hierro a excepción de las impurezas y de los elementos desoxidantes residuales.

4.- Mejoras de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 3, según las cuales el acero está en el estado envejecido martensítico.

5.- Un procedimiento en que un acero de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 3 es trabajado en caliente, tratado térmicamente por disolución, enfriado para transformar la matriz al estado martensítico y envejecido en este estado por calentamiento en el margen de temperaturas de 425 a 540°C.

6.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 5 en que el tratamiento térmico por solución se efectúa en el margen de temperaturas de 815 a 985°C.

7.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal, o sea en la fabricación de acero según se reivindican en los puntos 1 ó 2, en que uno o más de los elementos wolframio (hasta el 7%), berilio (hasta el



28

ENE

1%) y fósforo (hasta el 0,5%) están también presentes en el acero.

8.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 273.346.

5 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

28 ENE. 1964

Madrid

Alberto de Eizaburu  
Por Poder

290535

PPR.