



306742

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
CERTIFICADO DE ADICION
e n
E S P A Ñ A

a nombre de JURID WERKE G.m.b.H., entidad alemana, establecida en Glinde, cerca de Hamburgo, República Federal Alemana, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL" núm. 285.929, expedida el 22 de Junio de 1.963, por "Un procedimiento para la fabricación de un material metálico poroso resistente a la temperatura, a la corrosión y/o a la oxidación"

El objeto de la patente principal es un nuevo material que consiste en fibras metálicas chapeadas con componentes de aleación que proporcionan resistencia a la temperatura, corrosión y/o oxidación, homogeneizadas subsiguientemente por recocido de difusión y eventualmente moldeadas previamente en forma de cuerpos.

Se encontró ahora, que se tiene un material de esta clase, especialmente utilizable de manera ventajosa para objetos especiales, cuando este material contiene, como fibras metálicas, fibras obtenidas de aleaciones, cuyas fibras



son chapeadas con otros componentes adicionales de aleación que favorecen la resistencia mecánica y química, y son homogeneizadas subsiguientemente por recocido de difusión, teniendo, según el objeto de utilización, fibras completamente homogeneizadas, cuya composición es igual en toda la sección de las fibras, o las fibras están parcialmente homogeneizadas, de manera que aparece un material cuya composición varia uniformemente desde fuera hacia adentro.

A la aleación de diversos metales por fusión conjunta de los metales están puestos límites que se pueden deducir de los correspondientes diagramas de estado de los metales o aleaciones. Esto es así especialmente cuando se quiere obtener o conservar una determinada estructura cristalina de metal básico o de los componentes principales.

Por ejemplo, tal como es conocido, se varía marcadamente el diagrama de estado hierro-carbono por los componentes individuales de aleación, con lo que los aditivos de aleación producen algunas veces acciones, que proporcionan desventajas. Así, de manera conocida, con la adición de molibdeno, vanadio o titanio, que a causa de sus propiedades que favorecen la resistencia son aditivos de aleación de por sí deseados, se estrecha el campo del diagrama hierro-carbono, lo que se muestra como desfavorable, cuando se quieren obtener por ejemplo aceros austeníticos. Para ello se debe elevar el contenido en níquel o manganeso, que ensanchan el campo como formadores de austenita, en una medida correspondiente por ejemplo a la adición de molibdeno, cuando se debe conservar la estructura de austenita. También, por ejemplo, el cobre como aditivo de aleación para aceros muestra acciones secundarias indeseables. Ensancha ciertamente -

306742



5 el campo- y mejora la resistencia a la corrosión. Sin embargo su solubilidad, que es mayor en la austenita que en la ferrita, es limitada. También el, cobre conduce en el acero a una sensibilidad elevada al aprietamiento en caliente y dificulta considerablemente la deformación en caliente, - de manera que el cobre como elemento de aleación se emplea poco a pesar de algunas propiedades favorables. Dificultades similares aparecen con la utilización de nitrógeno como componente de aleación, el nitrógeno como formador de austenita actúa, en unión con níquel o manganeso, de manera especialmente estabilizadora de la austenita, y puede sustituir en parte a estos elementos; sin embargo solo se puede alea- 10 por ejemplo a través de ferrocromo nitrogenado, con lo que es difícil una distribución uniforme y conduce, por ejemplo en presencia de formadores de nitruro, tales como titanio, a inclusiones de nitruro, que precisan para fundir y moldear por fusión, disposiciones especiales, para que no se enriquezcan localmente y dificulten posteriormente el tratamiento. Para otros aditivos de aleación se pueden citar otros - 15 ejemplos cualesquiera.

20 Se ha encontrado ahora que los materiales de esta clase según el invento no muestran estas desventajas, o que se pueden evitar estas desventajas. Por ejemplo, un material que consiste en fibras metálicas de acero cromo-níquel del tipo X12 CrNi 18-8 (0,12%C, 2,0% Mn, 1,0% Si, 17-19%Cr, 8- 25 10% Ni), que están chapeadas con molibdeno y/o sobre y homogeneizadas subsiguientemente por recocido de difusión, muestra todas las propiedades de un acero cromoníquel austenítico mejorado con relación a la resistencia a la corrosión. 30

Aquí, el contenido en molibdeno puede ser hasta -



del 4% de No y el contenido en cobre hasta del 3% de Cu, -
cuando el material está completamente homogeneizado y con -
un contenido en níquel de 9,5% de Ni, debe resultar un ace-
ro puramente austenítico. Tales materiales muestran especial
5 mente una elevada resistencia a la corrosión. Son especial-
mente apropiados para su empleo o para su utilización como
soportes de catalizador y filtros.

También es posible conseguir un material según el
invento que tiene las propiedades de acero cromoníquel del
10 tipo X12 CrNi18-8 austeníticos conocidos, con referencia a
la especial y propia resistencia a la corrosión, y que -
consiste preferiblemente en fibras metálicas, por ejemplo,
de acero al cromo ferrítico aleado X10 Cr13 (0,12% C, 1,0%
Si, 1,0% Mn, 12-14% Cr), cuyas fibras están chapeadas con -
15 mas cromo y níquel y homogeneizadas por recocido de difusión.
Aquí es también posible, cuando el recocido de difusión se -
desarrolla en medios que desprenden nitrógeno, lograr una -
estabilización de la austenita de manera simultánea, por -
medio de contenidos en nitrógeno de 0,2% de N₂ aproxima-
20 damente o sustituir 2% aproximadamente de Ni por 0,2% de N₂ -
aproximadamente. Los contenidos en nitrógeno entre 0,2 y 0,3
% de N₂ sin embargo elevan la resistencia al calor, especial-
mente en unión con vanadio, que juntamente con cromo, por -
ejemplo se puede separar de la fase gaseosa y depositarse so-
25 bre las fibras, y mejorar la resistencia contra la corrosión
intercristalina en media especial cuando, para fijar el car-
bono se alea tantalio en lugar de titanio, ya que el tantalio,
correspondientemente a su pequeña afinidad para el nitrógeno
forma preferiblemente solamente carburos, mientras que el -
30 titanio fija igualmente carbono de nitrógeno. Además, en el

306742



recocido de difusión se puede aprovechar la acción descarburante del hidrógeno húmedo y desarrollar la homogeneización en una atmósfera de hidrógeno con un determinado punto de rocío, es decir un contenido en agua definido, de manera que se puede recudir el contenido en carbono y mejorar así la resistencia, especialmente la resistencia contra la corrosión intercrystalina.

Hasta ahora no se pudieron tratar fibras metálicas prácticamente utilizables de acero 18-8 CrNi, ya que no era posible, obtener con seguridad fibras metálicas resistentes a la corrosión por simple levantamiento de viruta de alambre de acero cromoniquel X12 CrNi 18-8, ya que tales fibras son solamente resistentes contra los gases, vapores y líquidos agresivos, cuando aparecen superficies completamente lisas, es decir que no existen irregularidades, en las que se puedan acumular residuos o en las que pueda aparecer corrosión de hendiduras y especialmente cuando la estructura permanece homogénea, es decir cuando con el levantamiento de viruta no aparece ninguna transformación en la estructura ferrítica-austenítica por causa de la inestabilidad de la austenita. Los materiales según el invento tienen por contra la ventaja, de que son mejorados con relación a su resistencia mecánica y química, sólo después del tratamiento mecánico, con lo que disminuye considerablemente de manera simultánea la aspereza de superficies por el chapeado y el recocido de difusión, - ya que las esquinas, bordes y puntas agudas se redondean - por causa de la temperatura de recocido que se aproxima al punto de fusión. Además son especialmente económicos, ya que se pueden obtener con un consumo comparativamente limitado - de material de desecho, tal como, resulta por ejemplo en el -

306742



tratamiento de metales sin levantamiento de viruta, tal como el estampado metálico. Sin embargo este procedimiento de fabricación no es el objeto de la presente solicitud. Este procedimiento se describe en la Patente a la que hay que referirse en lo que respecta a esto.

Ejemplo 1 :

Se introdujeron cordones de fibras metálicas, consistentes en una pluralidad de fibras individuales paralelamente orientadas de un acero de la siguiente composición:

- 0,10 % C
- 0,40 % Si
- 0,30 % Mn
- 13 % Cr
- Resto Fe

en una retorta de cromado vertical. Subsiguientemente se cromó, teniéndose cuidado de que los trozos de cromo y de cerámica, con los que fué llenada la retorta antes del comienzo del proceso de cromado, no ejerciesen ninguna presión o tracción sobre los cordones de lana de acero. Se ejecutó el cromado durante una hora aproximadamente a cerca de 1200°C bajo hidrógeno. Seguidamente se enfrió, se sacaron los cordones de fibras de la retorta y se sumergieron en una solución acuosa saturada de nitrato de níquel. Subsiguientemente se secó cuidadosamente a 100°C aproximadamente, evaporándose el agua adherida y permaneciendo sobre la superficie de las fibras de lana de acero una delgada capa de sal. Subsiguientemente, los cordones de fibras metálicas así tratados se sometieron en hidrógeno a un recocido de difusión a entre 1300 y 1400°C durante 5-10 ho-



ras. Después del recocido, en el cual la capa salina es reducida a níquel metálico, y éste se difunde juntamente con cromo uniformemente en las fibras, resultaron fibras que muestran aproximadamente la siguiente composición:

5
0,08 % C
0,40 % Si
0,30 % Mn
17-19 % Cr
8-9 % Ni
10 Resto Fe

Estas fibras pueden ser, tal como se describe en la patente principal, sinterizadas o no sinterizadas, y por ejemplo por un proceso de prensado en una matriz de acero pueden ser puestas en un volumen poroso deseado y ser tratadas de cualquier forma conveniente de manera mecánica, por ejemplo por corte, aserrado y tratamientos mecánicos similares. Pueden ser también embebidas con suspensión cerámica, mezcladas con masas cerámicas húmedas y granulosas o con masas de material sintético, y comprimidas subsiguientemente.

15
20

Ejemplo 2 :

Fibras metálicas, que de forma conocida se obtienen de un acero cromo-níquel de la siguiente composición:

25
0,08 % C
0,50 % Si
1,00 % Mn
18,50 % Cr
9,0 % Ni
30 Resto Fe

306742



son cromadas en una retorta de cromado en una corriente de hidrógeno que contiene cloruro de hidrógeno a 1200°C durante 30 minutos aproximadamente, añadiéndose al cromo o ferrocromo utilizado, ferrovandio, o utilizando cloruro de cromo con una proporción de 10 % aproximadamente de cloruro de vanadio. Subsiguientemente las fibras así tratadas son sometidas a un recocido de difusión en hidrógeno, que contiene aproximadamente 10 % de amoniaco (NH₃) y, para la activación, 1 % aproximadamente de cloruro de hidrógeno, a 1300°C durante 3 a 6 horas. Tanto el periodo de recocido como el momento en que se añade amoniaco al hidrógeno, se pueden elegir de manera que se obtengan fibras nitruradas por toda la sección o solamente que el 20-60 % de la sección de las fibras muestre una capa nitrurada resistente al desgaste. Según este procedimiento se obtienen fibras de la siguiente composición:

0,05- 0,08 % C
0,5 % Si
1,00 % Mn
20,0 - 22,0 % Cr
9,0 % Ni
0,20 - 0,50 % V
0,15 - 0,30 % N₂
Resto Fe

Tales fibras son apropiadas, por causa de su elevada resistencia al calor y al desgaste así como su resistencia mejorada al agua a presión, tanto para materiales resistentes al desgaste ceramicamente ligados, como para filtros, especialmente filtros, que están sometidos a presiones elevadas.

306742



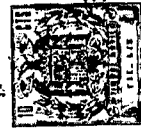
Se obtienen propiedades todavía mas mejoradas cuando se utiliza como material de partida por ejemplo un acero cromoniquel estabilizado con niobio o tantaló, con un contenido de cromo de aproximadamente 20 % Cr y un contenido en níquel elevado hasta aproximadamente 11% Ni.

Ejemplo 3 :

Fibras metálicas de un acero cromoniquel de la composición descrita en el ejemplo 2, son provistas con capas de molibdeno, en un proceso correspondiente al cromado gaseoso, por descomposición de halogenuros de molibdeno en corriente de hidrógeno o por separación electrolítica desde soluciones que contienen compuestos de molibdeno trivalentes, y subsiguientemente son recocidas con difusión a 1400°C aproximadamente en una atmósfera de hidrógeno durante 5 a 10 horas. Con una homogeneización completa se obtienen fibras, con la composición citada, con un contenido en molibdeno de aproximadamente 2,5 % Mo, que muestran todas las propiedades, especialmente la elevada resistencia a la corrosión de los aceros cromoniquel austeníticos que contienen molibdeno de por sí conocidos, y que son apropiadas especialmente para filtros. Con contenidos mayores en molibdeno se pueden obtener, por subsiguiente siliciurado, en la forma conocida, fibras, que a causa de la formación de capas de siliciuro de molibdeno son especialmente resistentes a la inflamación.

Ejemplo 4 :

Fibras metálicas de un acero al cromo ferrítico de la composición citada en el ejemplo 1, son cromadas tal como se describe en el ejemplo 1, añadiéndose durante el



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se -
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certi-
ficado de Adición en España, son los siguientes:

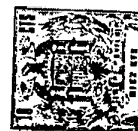
5
10
1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Pa-
tente principal núm. 285.929, ó sea en un procedimiento -
para la fabricación de un material metálico poroso resis-
tente a la temperatura que consiste en fibras metálicas -
chapeadas con componentes de aleación adicionales que favo-
recen la resistencia mecánica y química, homogeneizadas -
subsiguientemente por recocido de difusión y eventualmente
previamente moldeadas en cuerpos, caracterizadas, por que
las fibras básicas son fibras consistentes en aleaciones.

15
2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracte-
rizadas por que las fibras básicas son fibras consistentes
en aceros especiales altamente aleados.

20
25
3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, ca-
racterizadas por que las fibras básicas son fibras consis-
tentes en acero al cromo ferrítico o martensítico, y por -
que los otros componentes de aleación que favorecen la re-
sistencia mecánica y química, con los que las fibras de -
acero al cromo son chapeadas y subsiguientemente homogenei-
zadas por recocido de difusión, contienen molibdeno y/o -
cobre o vanadio y eventualmente también tantaló, niobio, -
titanio, etc.

30
4.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, -
caracterizadas por que las fibras básicas son fibras obte-
nidas de aceros cromoniquel austeníticos o de aceros al -
cromo-manganeso-niquel.

306742



5.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por que, como componente de aleación adicional, está presente nitrógeno.

5 6.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 4, - caracterizadas por que el material, para una mejora adicional de la resistencia mecánica y/o química de las fibras - completamente homogeneizadas, es también carburado, carbonitrurado, borurado, siliciurado o aluminizado.

10 7.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 4, - caracterizadas por que el chapeado y el recocido de difusión se llevan a cabo de manera que elementos, que entran fácilmente en combinación con metales y/o metaloides así - como no metales, permanecen enriquecidos al menos parcialmente en la superficie, y por un tratamiento posterior correspondiente se originan sobre las fibras capas, que se -
15 caracterizan por una resistencia mecánica y/o química especial o también por propiedades químicas especiales tales como por ejemplo actividad catalítica.

20 8.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal núm. 285.929.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

4 DIC. 1964

Madrid,

P. A.

306742