

P - 36.198

"Ultra-hard Maraging
Steels"



Memoria descriptiva

344725

para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA por 20 años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Thames House, Millbank, Londres, Inglaterra

**por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE ALEACIONES
ENDURECIBLES POR MADURACION EN LA CONDICION MARTENSITICA"
(Clase Internacional C22c)**



La presente invención se refiere a aleaciones a base de hierro que puede templarse por maduración o envejecimiento hasta alcanzar un alto grado de dureza.

Debido a la creciente severidad de las condiciones de trabajo, existe la demanda de una excepcional resistencia al desgaste y la abrasión en diversos artículos y piezas como, por ejemplo, las matrices (incluidas las hileras de estirado en frío), los cojinetes, los ejes de tracción, los mandriles para estirar tubo, las herramientas y los aros de rodadura. Estos artículos y piezas se hacen por lo común de aleaciones ferrosas que contienen elementos tales como el cromo, el cobalto, el molibdeno, el vanadio, el tungsteno y apreciables proporciones de carbono. Por ser aleaciones de alto contenido de carbono, se suele proceder a enfriarlas rápidamente para lograr un máximo de dureza. Ahora bien, el enfriamiento rápido da lugar a los conocidos problemas de deformación. Además, muchas de estas aleaciones muestran un ablandamiento apreciable a temperaturas moderadamente altas como, por ejemplo, 650°C, aún al cabo de un tiempo relativamente breve, y no resultan adecuadas para su uso a tales temperaturas.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que en las aleaciones martensíticas que contengan proporciones especiales de hierro, cobalto, molibdeno, níquel, carbono, aluminio y titanio, y en las que los contenidos de cobalto, molibdeno y níquel estén cuidadosamente correlacionados, es posible alcanzar durezas de alrededor de Rc 65 (Rockwell), y aún superiores. A las aleaciones puede dárseles tan alta dureza mediante un sencillo tratamiento térmico, sin recurrir al enfriamiento



rápido. Además, las aleaciones poseen buena resistencia al ablandamiento a temperaturas hasta de 650°C.

Las aleaciones conforme al presente invento contienen, en peso, de 10 a 40% de cobalto, de 10 a 20% de molibdeno, de 0 a 5% de níquel y hasta 2% de carbono. Los contenidos de cobalto y de molibdeno están correlacionados de tal modo que caen dentro del área ACDFGH del dibujo adjunto. El molibdeno y el cobalto son los elementos primarios de temple en las aleaciones. El níquel actúa de constituyente que da tenacidad.

Antes de ser envejecidas o maduradas las aleaciones, es esencial que tengan una estructura martensítica, y no ferrítica ni austenítica, ya que de otro modo no podría obtenerse la máxima dureza, por consiguiente, es también necesario correlacionar los contenidos de dichos elementos, el cobalto, el molibdeno y el níquel, de modo que la aleación pueda hacerse martensítica. Al producirse la solidificación inicial de una masa en fusión, las aleaciones son austeníticas, y en la mayoría de las aleaciones conforme a la invención se transforma esencialmente toda la austenita en martensita al enfriarse, o en las proximidades de la temperatura ambiente. Ahora bien, si el contenido de uno cualquiera de los tres elementos es demasiado elevado en relación con los demás, existe el riesgo de que queda austenita al producirse el enfriamiento a la temperatura ambiente, y la aleación puede tener que ser trabajada en frío o refrigerada a fin de transformar una importante proporción de la austenita en martensita, antes de pasar a la etapa de maduración.

30

Por otra parte, si uno cualquiera de los



tres elementos está presente en proporción insuficiente en relación con los demás, existe el riesgo de que se forme ferrita en lugar de martensita. Concretamente, si el níquel está ausente, en las aleaciones deben estar presentes el cobalto por lo menos en un 25%, y el molibdeno por lo menos en un 15%, y el contenido de carbono no debe exceder del 0,05%. Es sumamente ventajoso, para lograr resultados altamente satisfactorios, que las aleaciones contengan de 15 a 40% de cobalto, de 12 a 18% de molibdeno, y de 2 a 5% de níquel, estando los contenidos de cobalto y molibdeno correlacionados de tal modo que se hallen dentro del área ABEJA del dibujo adjunto.

Si bien el carbono puede estar presente en las aleaciones en proporción hasta de 2%, ello no es esencial. Cuando la ductilidad y la tenacidad importen especialmente, el contenido de carbono no ha de exceder de 0,05% y, ventajosamente, no sobrepasar 0,03%. Ahora bien, cuando la presencia de carburos sea conveniente para algún uso previsto en particular como, por ejemplo, para cojinetes o para herramientas de corte, puede emplearse entonces un contenido mayor de carbono como, por ejemplo, hasta del 1%.

Las aleaciones pueden contener asimismo otros elementos, entre los que se incluyen de 0 a 1,5% de titanio y de 0 a 1,5% de aluminio, no excediendo de 1,5% la suma de los contenidos de titanio y de aluminio. Uno de estos elementos o ambos pueden usarse con ventaja para el propósito de desoxidación y maleabilización, siendo beneficiosa la presencia de uno de estos elementos o ambos en proporción comprendida entre 0,1 y 0,5% cada



5 uno. Además, cuando estén presentes en proporciones de 0,5 a 1,5%, el titanio y el aluminio pueden dar a la aleación una mayor dureza, en especial cuando los contenidos de cobalto y de molibdeno estén en el límite inferior de su margen de variación. Ahora bien, la cantidad total de titanio y aluminio no debe sobrepasar de 1,5% y, en general, no necesita exceder de 1%.

El manganeso y el silicio pueden estar presentes en proporciones hasta de 0,5% cada uno.

10 Las aleaciones pueden contener también uno o más de los elementos suplementarios siguientes: niobio, tántalo, boro, circonio, vanadio, berilio, calcio, cobre y cromo, en una proporción que no exceda del 10% en total, y en proporciones individuales que no sobrepasen el 2% de niobio, 4% de tántalo, 0,1% de boro, 0,25% de circonio, 2% de vanadio, 1% de berilio, 0,1% de calcio, 4% de cobre y 8% de cromo. El contenido total de estos elementos suplementarios, de preferencia, no excede del 7%. Individualmente, los contenidos máximos preferidos de los elementos suplementarios son: 1,5% de niobio, 3% de tántalo, 0,05% de boro, 0,15% de circonio, 1,5% de vanadio, 0,5% de berilio, 0,075% de calcio, 2% de cobre y 5% de cromo. De modo sumamente preferible, estos elementos no están presentes en proporciones que sobrepasen 1% de niobio, 2% de tántalo, 0,01% de boro, 0,1% de circonio, 1% de vanadio, 0,1% de berilio, 0,05% de calcio, 1% de cobre y 4% de cromo.

30 Puede usarse hasta un 10% de tungsteno para sustituir una proporción atómica igual de molibdeno, esto es, 2 partes en peso de tungsteno en sustitución

13 OCT. 

de 1 parte en peso de molibdeno, pero la presencia del tungsteno hace las aleaciones menos trabajables. Por consiguiente, se prefiere que el tungsteno contenido no exceda del 6%.

5 El resto en las aleaciones, salvo las impurezas, es hierro.

En el término "impurezas" se consideran incluidas las cantidades residuales pequeñas de elementos que se hayan añadido deliberadamente con fines tales como los de desoxidación y limpieza. De las demás impurezas comunes, los elementos azufre, fósforo, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno han de mantenerse a los valores más reducidos que se pueda en la práctica.

15 Las aleaciones particularmente satisfactorias contienen de 18 a 35% de cobalto, de 14 a 18% de molibdeno, de 1 a 4% de níquel, de 0 a 4% de tungsteno, de 0, a 0,05% de carbono, de 0,1 a 0,5% de titanio, de 0,1 a 0,5% de aluminio de 0 a 0,25% de manganeso y de 0 a 0,25% de silicio.

20 Para fabricar las aleaciones se prefiere usar materiales de gran pureza, a fin de evitar la presencia de inclusiones o de contaminantes. Las aleaciones pueden fundirse al aire o al vacío, de preferencia con fusión sucesiva de electrodos fungibles o consumibles.

25 Los lingotes han de homogeneizarse íntimamente tras la colada, por ejemplo, mediante caldeo prolongado o de uniformización a una temperatura de 1205 a 1260°C. durante una hora por cada dos centímetros y medio de sección recta. Las aleaciones pueden luego trabajarse

30
6-10-67

344725



y, si así conviene, pueden luego trabajarse en frío hasta darles la forma deseada. Es ventajosa la sucesión de operaciones de caldeo y trabajado en caliente, para asegurar una íntima homogeneización por difusión de la estructura colada, y "abrirla". El trabajado en caliente puede realizarse satisfactoriamente en un margen o intervalo de temperaturas que baja de 1260°C o de 1205 a 760°C (por ejemplo, de 1175 a 815°C), siendo adecuadas como temperaturas de acabado las que bajan de 1095°C a 815°C. Las aleaciones, de preferencia, se refrigeran al aire tras la elaboración o el trabajo en caliente, pero pueden ser enfriadas en el horno o bien enfriadas rápidamente, si así conviene.

Las aleaciones pueden ser envejecidas o maduradas directamente después de la transformación al estado martensítico, al enfriarse desde las temperaturas de trabajado en caliente. Ahora bien, aun las aleaciones en las que haya una apreciable conversión de austenita en martensita al enfriarse a la temperatura del ambiente pueden refrigerarse o trabajarse en frío antes de la maduración, pues tales tratamientos en frío son beneficiosos si se quiere asegurar el máximo de conversión de la austenita en martensita. Además, puede resultar conveniente el tratamiento térmico de solución las aleaciones antes de la maduración. Tal caldeo en solución puede efectuarse a temperaturas de 815 a 1205°C. Ahora bien, dentro de este margen hay que aumentar la temperatura del caldeo por solución si se aumenta el contenido de molibdeno de la aleación.

Las aleaciones pueden madurarse o envejecer



5 se por caldeo a una temperatura de 455 a 540°C en un tiempo que va de 6 minutos a 100 horas, variando la duración del envejecimiento inversamente con la temperatura. Es satisfactoria la maduración a una temperatura de 480 a 510°C durante un tiempo de 1 a 8 horas.

A continuación se darán algunos ejemplos.

10 Se prepararon doce aleaciones, de la composición indicada en la tabla para cada caso. Las aleaciones 1 a 4 son conforme a esta invención, en tanto que las aleaciones A a H no lo son. Todas las aleaciones contenían menos de 0,05% de carbono, y las aleaciones C y D contenían 10% y 20% de tungsteno, respectivamente.

15 Al solidificarse, los lingotes de las aleaciones se caldearon para su uniformización a una temperatura comprendida entre 1205 y 1260°C y, con la excepción de las aleaciones E a H, se trabajaron luego en caliente. Las aleaciones E a H se ensayaron como pequeñas probetas de colada, y se calentaron en solución a 1150°C durante 4 horas, antes de la maduración.

20 A las aleaciones se les dieron luego uno o más de los siguientes tratamientos de envejecimiento o maduración. En varios casos, el tratamiento de maduración fué seguido de un caldeo o envejecimiento a temperatura más alta, para determinar la resistencia de las aleaciones al ablandamiento:

Tratamientos térmicos:

- I - Madurado a 480°C durante 4 horas
- II - Madurado a 480°C durante 8 horas
- III - Madurado a 495-510°C durante 1 hora



IV - Madurado a 540°C durante 1 hora

V - Madurado (o caldeado) a 565°C durante 1 hora

VI - Madurado (o caldeado) a 650°C durante 4 horas.

VII - Madurado (o caldeado) a 650°C durante 8 horas.

VIII- Madurado (o caldeado) a 705°C durante 1 hora

IX - Madurado (o caldeado) a 705°C durante 4 horas.

Después del tratamiento térmico se determinó la dureza de las aleaciones, con los resultados que se reflejan en la tabla que sigue.

TABLA

Aleación	Co, %	Mo, %	Ni, %	Ti, %	Al, %	Trata- miento térmico	Dureza Rc	
20	1	18	18	4	0,2	0,2	I	67
							II	68
							VI	62
							VII	60
25	2	30	10	5	0,2	0,2	I	65
							IV	65
							V	63
							IX	59

6-10-67

- 9 -

344725



TABLA (Cont.)

	Aleación	Co, %	Mo, %	Ni, %	Ti, %	Al, %	Trata- miento térmico	Dureza Rc
5	3	40	10	5	0,2	0,2	I IV V	66 66 60
10							IX	57
	4	25	15	5	0,2	0,2	I VI	69 55
	A	40	20	2	0,2	0,2	VI VII	53 62
15								
	B	40	20	4	0,2	0,2	I VI	35 37
	C	40	15	-	0,2	0,2	rompió	
20								
	D	35	10	-	0,2	0,2	I VI VII VIII	58 68 69 68
25							IX	68
	E	10	10	4	0,2	-	I	38
	F	20	10	4	0,2	-	I	56
	G	25	10	5	0,2	-	I	60
	H	45	10	5	0,2	-	I	61



Por los resultados que figuran en la tabla puede verse que las aleaciones núms. 1 a 4, conforme a la invención, dieron todas una dureza satisfactoria al ser adecuadamente maduradas. Además, las aleaciones núms. 1 a 3 resistieron al ablandamiento a temperaturas relativamente altas, por ejemplo, de 650°C. Para resistir al ablandamiento a tales temperaturas, es ventajoso que las aleaciones no contengan más de 4% de níquel. Por contraste, las aleaciones A a C y las aleaciones E a H dieron inferior dureza. La aleación D alcanzó una dureza satisfactoria, pero sólo tras maduración a una temperatura excesivamente alta, a saber, de 650°C. Las aleaciones que se maduran a esas durezas por caldeo a unos 650°C tienen estructura ferrítica y suelen ser quebradizas.

Si la ductilidad no es de gran importancia, es posible obtener durezas excepcionalmente elevadas en ausencia de níquel. Una aleación que contenía nominalmente 40% de cobalto, 20% de molibdeno, 0,04% de carbono, 0,2% de titanio, 0,2% de aluminio y menos de 0,25% de cada uno de los elementos silicio y manganeso, siendo el resto hierro, dio una dureza de Rc 71 una vez madurada a una temperatura de 495 a 510°C durante 1 hora. Después de madurada a 650°C durante 4 horas, esta aleación conservaba una dureza notablemente alta, de Rc 68. Sin embargo, una aleación de composición semejante pero con un contenido nominal de carbono de 0,1% (por contraste con el 0,04%) tenía una dureza de sólo Rc 51 al ser madurada a 480°C durante 4 horas, y de Rc 57 al ser madurada durante 1 hora a 540°C. Con ventaja, las alea-

15 OCT. 1967



5 ciones exentas de níquel contienen de 17 o 18 a 20% de molibdeno, de 35 a 40% de cobalto, de 0 a 0,05% , y ventajosamente no más de un 0,03 a 0,04%, de carbono, de 0 a 0,5% de cada uno de los elementos titanio y aluminio (por ejemplo, de 0,1 a 0,5% de uno o de ambos, titanio y aluminio). De preferencia, estas aleaciones exentas de níquel contienen no más de 0,03% de carbono, de 0,1 a 0,5% de titanio, de 0,1 a 0,5% de aluminio, de 0 a 0,25% de manganeso y de 0 a 0,25% de silicio.

10 Además de para las matrices, hileras, los cojinetes, ejes de tracción, mandriles y aros de rodadura arriba citados, las aleaciones de la presente invención son útiles para la manufactura de herramientas tales como brocas de gran velocidad, o de las denominadas de acero extrarrápido.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 7 de septiembre de 1966, bajo el nº 577.683 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30 1.- Mejoras introducidas en la preparación de aleaciones endurecibles por maduración en la condición martensítica y de acuerdo con las cuales las aleaciones



5 contienen de 10 a 40% de cobalto; de 10 a 20% de molibde
 no, estando los contenidos de cobalto y molibdeno corre-
 lacionados de modo que caigan dentro del área ACDFGH del
 dibujo adjunto; de 0 a 5% de níquel; de 0 a 2% de carbono,
 con la estipulación de que los contenidos de cobalto, mo-
 libdeno y níquel estén correlacionados de modo que la alea
 10 ción pueda hacerse martensítica y de que cuando el níquel
 esté ausente haya presente por lo menos 25% de cobalto,
 por lo menos 15% de molibdeno y no más de 0,05% de car-
 bono; de 0 a 1,5% de titanio; de 0 a 1,5% de aluminio,
 no excediendo de 1,5% la suma de los contenidos de tita-
 nio y aluminio; de 0 a 0,5% de manganeso; de 0 a 0,5% de
 silicio; de 0 a 2% de niobio, de 0 a 4% de tántalo; de 0
 a 0,1% de boro; de 0 a 0,25% de circonio; de 0 a 2% de
 15 vanadio; de 0 a 1% de berilio; de 0 a 0,1% de calcio, de
 0 a 4% de cobre; y de 0 a 8% de cromo, siendo la suma de
 los contenidos de niobio, tántalo, boro, circonio, vana-
 dio, berilio, calcio, cobre y cromo no superior al 10%;
 y el resto, salvo las impurezas, hierro.

20 2.- Mejoras según la reivindicación 1, de
 acuerdo con las cuales el molibdeno está parcialmente
 sustituido por hasta 10% de tungsteno, siendo de 10 a 20%
 la suma del contenido de molibdeno y de la mitad del con-
 tenido de tungsteno, y de 15% por lo menos cuando el ní-
 quel está ausente.

25 3.- Mejoras según la reivindicación 2, de
 acuerdo con las cuales el contenido de tungsteno no ex-
 cede del 6%.

30 4.- Mejoras según la reivindicación 1, de
 acuerdo con las cuales una aleación contiene de 15 a 40%



de cobalto y de 12 a 18% de molibdeno, estando los contenidos de cobalto y molibdeno correlacionados de modo que caigan dentro del área ABEJA del dibujo adjunto.

5 5.- Mejoras según la reivindicación 4, de acuerdo con las cuales una aleación contiene de 2 a 5% de níquel.

6.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, de acuerdo con las cuales una aleación contiene menos del 1% de carbono.

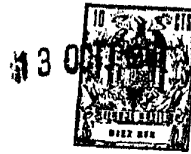
10 7.- Mejoras según la reivindicación 6, de acuerdo con las cuales una aleación contiene menos del 0,05% de carbono.

15 8.- Mejoras según la reivindicación 1 ó la 2, de acuerdo con las cuales una aleación contiene de 18 a 35% de cobalto, de 14 a 18% de molibdeno, de 1 a 4% de níquel, de 0 a 4% de tungsteno, de 0 a 0,05% de carbono, de 0,1 a 0,5% de titanio, de 0,1 a 0,5% de aluminio, de 0 a 0,25% de manganeso y de 0 a 0,25% de silicio.

20 9.- Mejoras según la reivindicación 1, de acuerdo con las cuales las aleaciones están esencialmente exentas de níquel y contienen no más de 0,5% de aluminio ni más de 0,5% de titanio.

25 10.- Mejoras según la reivindicación 9, de acuerdo con las cuales una aleación contiene de 18 a 20% de molibdeno, de 35 a 40% de cobalto y no más de 0,04% de carbono.

30 11.- Mejoras según la reivindicación 10, de acuerdo con las cuales una aleación contiene de 0 a 0,03% de carbono, de 0 a 0,25% de manganeso, de 0 a 0,25% de silicio, de 0,1 a 0,5% de aluminio y de 0,1 a 0,5% de



titanio.

5 12.- Mejoras según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, de acuerdo con las cuales se esta-
blece la condición resultante del envejecimiento o madu-
ración a una temperatura de 455 a 540°C durante un tiem-
po de 6 minutos a 100 horas.

13.- Mejoras introducidas en la preparación
de aleaciones endurecibles por maduración en la condición
martensítica.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, representado en los dibujos que se acompañan
y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

13 OCT. 1967
P.A.

Alberto de Cárabura
por Poder

6-10-67

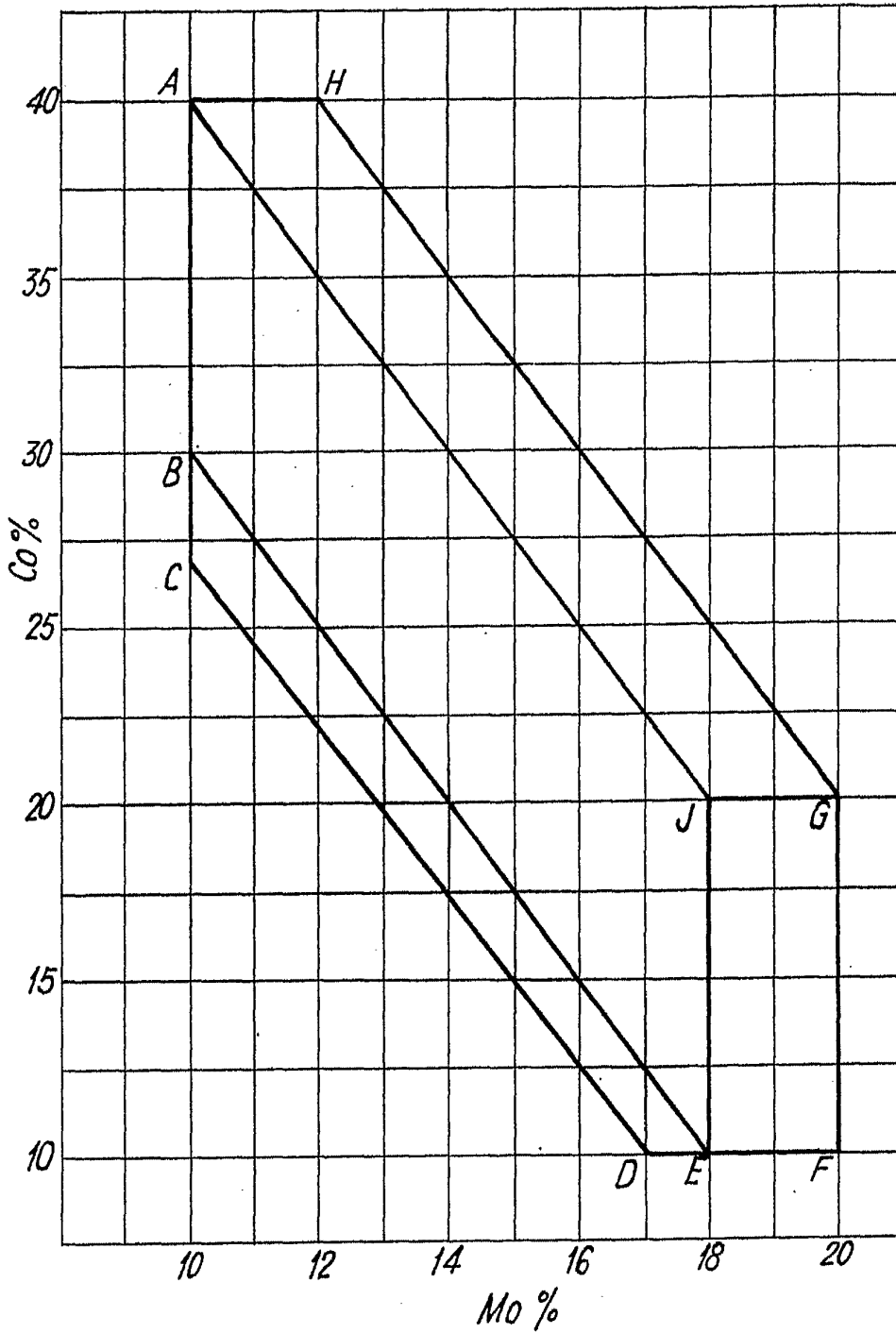
fb.

344725

10.3.00



344725



Alberta No. 100000
P. 100000