

4 1 1 0 9 5



P.- 53.219

Cryogenic Stee'
(Stringer Proventers)
(IN 857) -PC - 1852

For Office Use

MEMORIA DESCRIPTIVA

F. P. 10-3-75

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED, entidad
británica, establecida en Thames House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN ACERO ADECUADO
PARA USO A BAJAS TEMPERATURAS".

(Clase Internacional C22c)

411095



El presente invento se refiere a aleaciones de acero y en particular a aceros apropiados para utilizarse a temperaturas criogénicas.

5 Aplicaciones tales como el tratamiento y el almacenamiento de gases licuados necesitan la utilización de materiales que exhiban a la vez alta resistencia mecánica y buena tenacidad a temperaturas muy bajas. Así, para el almacenamiento de gas nitrógeno licuado se requiere un material que tenga buenas propiedades a temperaturas tan
10 bajas como -196°C . Los materiales actualmente utilizados para dichas aplicaciones criogénicas incluyen aceros al 8% y 9% de níquel, cuyas especificaciones se indican en la Designación ASTM : A 553-70a. El contenido de níquel de estos aceros, que contribuye de modo significativo a
15 aumentar su costo, es un factor importante que influye sobre la idoneidad de los aceros a bajas temperaturas, tal como resulta evidente a partir del hecho de que el acero al 9% de níquel es apropiado para temperaturas tan bajas como -196°C mientras que el acero al 8% de níquel
20 tiene limitada su utilización a temperaturas por encima de -171°C . Se han efectuado intentos anteriores de mejorar las propiedades a baja temperatura de aceros que contienen de 6 a 8% de níquel. Un intento implicaba un tratamiento térmico consistente en austenitización, se-
25 guido por revenido en dos etapas. No obstante, esto tien

411095



de a perjudicar las propiedades de zonas afectadas por soldadura y por calor, y por lo tanto es indeseable para aplicaciones tales como recipientes de almacenamiento en donde se utiliza extensamente la soldadura.

5 Un objeto de este invento es proporcionar aceros con un coste comparativamente menor que exhiban alta resistencia mecánica y buena tenacidad (en la dirección transversal de laminación así como también en la dirección longitudinal de laminación) a temperaturas criogénicas.

10 De acuerdo con el invento, un acero particularmente apropiado para aplicaciones criogénicas comprende, en peso, 5 a 7,5% de níquel, 0,4 a 2,8% de manganeso, 0,01 a 0,5% de molibdeno, 0,05 a 0,2% de carbono, hasta
15 0,1% de niobio y 0,005 a 0,1% de al menos un elemento seleccionado de calcio, magnesio, bario, estroncio, zirconio y tierras raras, siendo hierro el resto aparte de las impurezas, en que el contenido de níquel y el contenido de manganeso están relacionados entre sí para
20 representar un punto dentro del área ACDEA del dibujo anejo (que representa un gráfico del contenido de níquel en función del contenido de magnesio de los aceros), y el contenido de níquel y el contenido de molibdeno están relacionados entre sí de manera que con contenidos
25 de níquel de 5, 5,5, 6 y 7% los contenidos de molibde-

411095

26



no son respectivamente de al menos 0,12, 0,08, 0,05 y 0,01%, siendo el acero revenido para tener una microestructura duplex de 3 a 10% en volumen de austenita dispersada en martensita.

5 Se prefiere que los contenidos de níquel y manganeso estén relacionados entre sí para representar un punto dentro del área menor BCDEB de los dibujos.

10 Aceros preferidos de acuerdo con el invento tienen la siguiente composición, en peso: 5,5 a 6,5% de níquel, 1,75 a 2,5% de manganeso, 0,05 a 0,12% de molibdeno, 0,01 a 0,05% de calcio, 0,06 a 0,14% de carbono y hasta 0,1% de niobio, siendo hierro el resto aparte de las impurezas, y son revenidos para tener una microestructura que comprende al menos 10% en volumen de austenita dispersada en martensita.

15 Se ha encontrado que en general los aceros preferidos del invento poseen un límite elástico mayor de 60 kg/mm² y una resistencia a la tracción en la rotura mayor de 70 kg/mm², junto con una tenacidad en entalladura Charpy V de al menos 3,5 kgf.m/cm² tanto en la dirección longitudinal como en la dirección transversal a temperaturas tan bajas como de -196°C. Estos aceros preferidos exhiben usualmente valores de tenacidad en sentido longitudinal mayores de 4,3 y frecuentemente mayores de 5,2 kgf.m/cm², y valores de tenacidad en sentido transversal

17.2.73



411095

de 4,3 kgf.m/cm² o mayores.

Los porcentajes citados en las composiciones de acero de la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones se refieren a porcentajes en peso de los elementos en cuestión.

El contenido de níquel de las aleaciones es importante debido a que el níquel contribuye a la resistencia mecánica y la tenacidad de los aceros así como a disminuir la curva Ac1 y por lo tanto a estabilizar austenita. Contenidos de níquel mayores de 7,5% son no obstante innecesarios y acrecientan el costo del acero, y se encuentra que son altamente insatisfactorios contenidos de 5,5% a 6,5%, por ejemplo de 5,75% de níquel.

El manganeso, igual que el níquel, disminuye la curva Ac1 de manera que después de revenir se forma una dispersión austenítica en una matriz martensítica. El manganeso afecta también a las propiedades de tenacidad de los aceros, tanto en sentido longitudinal como en sentido transversal, en un grado que está relacionado con el contenido de níquel. Por lo tanto, con el fin de alcanzar las propiedades óptimas, es esencial relacionar entre sí los contenidos de manganeso y de níquel de un acero de acuerdo con el invento de manera que representen un punto dentro del área ACDEA de los dibujos anejos, y preferiblemente-

411095



te de manera que representen un punto en el área BCDEB de los dibujos. Se ha encontrado que un margen de manganeso de 1,75 a 2,5% en combinación con un margen de níquel de 5,5 a 6,5% proporciona resultados satisfactorios.

5 Se cree que la dispersión de austenita está asociada con la sobresaliente tenacidad criogénica de los presentes aceros. Sin embargo, el manganeso, incluso a las bajas concentraciones de 0,4 a 2,8%, se ha encontrado que tiene poco efecto beneficioso, si lo tiene, sobre la
10 tenacidad en sentido transversal. En efecto, se estima perjudicial para la tenacidad en sentido transversal, particularmente en cantidades de 1% o más ya que conduce a la formación de inclusiones, aparentemente en su mayor parte de sulfuros (dado que el azufre está presente usualmente como
15 una impureza), y estas inclusiones tienden a tener una morfología a modo de vetas (es decir alargada, estratada). Dichas vetas conducen a mala tenacidad en sentido transversal. Un método conocido de mejorar la tenacidad en sentido
20 transversal consiste en emplear un elevado grado de laminación transversal. Si bien, desde luego, los aceros de este invento pueden ser ventajosamente laminados de modo transversal, esto constituye un modo costoso de mejorar la tenacidad en sentido transversal. Una alternativa igualmente costosa consiste en utilizar materiales de alta pu-
25 reza desprovistos de azufre y de otros contaminantes

411095



para hacer mínima la formación de vetas.

En las aleaciones del invento el problema de la mala tenacidad en sentido transversal es resuelto mediante la utilización de un "evitador de vetas" es decir un elemento de un grupo de elementos de los que se ha encontrado que son eficaces para hacer que inclusiones tales como sulfuros adopten una forma globular en lugar de la perjudicial forma de vetas. El calcio es un buen evitador de vetas y cantidades hasta de 0,1% de este elemento contribuyen a obtener propiedades transversales mejoradas. Un contenido de calcio retenido entre 0,015% y 0,025% en el acero es bastante beneficioso, aunque es satisfactorio un contenido entre 0,005% y 0,05%, por ejemplo de 0,01%. Uno o más de los elementos magnesio, bario, estroncio, zirconio y tierras raras (particularmente cerio) pueden ser utilizados en vez del calcio juntamente con él como evitadores de vetas, no siendo mayor de 0,1% la cantidad total de estos aditivos. Debido a que los evitadores de vetas hacen mínimo el efecto perjudicial de las inclusiones, puede tolerarse un contenido de azufre hasta de 0,04% en los aceros, aunque para la aptitud para la soldadura se prefieren niveles menores, por ejemplo hasta de 0,015% o 0,02%.

El molibdeno es utilizado para reforzar la tenacidad y la solución sólida. Adiciones de sólo 0,1% del mismo acrecientan marcadamente las propiedades frente al

411095

26



5 impacto, tanto en sentido longitudinal como en sentido transversal, y aumentan la resistencia mecánica. No obstante, éste deberá ser relacionado con el contenido de níquel, de manera que con 5% de níquel haya al menos 0,12% del mismo, con 5,5% de níquel haya al menos 0,08%, con 6% de níquel haya al menos 0,05% y con 7% o más de níquel haya al menos 0,01%. (Puede utilizarse interpolación para porcentajes intermedios). Sobre el margen de 5,5% a 6,5% de níquel es altamente satisfactorio un nivel de molibdeno de 10 0,08 a 0,15%.

15 El carbono tiene un importante efecto sobre la tenacidad. Contrariamente a la regla, general en estos tipos de aceros, de que la tenacidad aumenta según disminuye el contenido de carbono, se encontró que a lo largo del margen de 0,05% a 0,14% de carbono hay un nivel máximo de tenacidad con aproximadamente 0,08%, a saber entre 0,07% y 0,09%. La tenacidad disminuye gradualmente según aumenta el contenido de carbono muy por encima de 0,08%, pero disminuye bastante abruptamente cuando el contenido de carbono es disminuido de 0,08%. Para lograr la tenacidad deseada, 20 el contenido de carbono debe ser mantenido por encima de 0,05%, por ejemplo en 0,06% o más, prefiriéndose de modo máximo el nivel de 0,08%. Aunque puede tolerarse una cantidad hasta de 0,2%, para obtener la aptitud para soldadura se prefiere un límite superior de 0,14%. El margen 25

17.2.73

411095



preferido de contenido de carbono es por lo tanto de 0,06% a 0,14%.

5 Se comprenderá que la expresión "resto" al referirse al contenido de hierro del acero en cuestión no excluye la presencia de otros elementos, tales como los comunmente presentes como constituyentes incidentales, por ejemplo elementos de desoxidación y de limpieza, e impurezas asociadas ordinariamente con éstos en pequeñas cantidades que no afecten desfavorablemente las características bá-
10 sicas del acero. Puede estar presente silicio en cantidades hasta de 0,5%, por ejemplo hasta de 0,3%. También puede estar presente fósforo en cantidades normales compatibles con una buena práctica de acerería, por ejemplo hasta en cantidad de 0,025%.

15 Los aceros del invento pueden ser producidos por fusión, colada y laminación en caliente, siguiendo prácticas convencionales. Los aceros deberán ser desoxidados con un material tal como aluminio, por ejemplo hasta 0,15% de aluminio, de acuerdo con la práctica del grano fino. No se
20 requieren restricciones de tratamiento desusadas. En cuanto al tratamiento térmico, se prefiere que los aceros sean austenitizados durante una hora a aproximadamente 816°C, enfriados rápidamente en agua y después de este revenidos durante alrededor de dos horas a aproximadamente 607-621°C
25 seguido por un enfriamiento rápido con agua. La temperatu-

411095



ra de austenitización puede ser de 774°C a 871°C y la temperatura de revenido puede ser de 593°C a 649°C. Puede utilizarse enfriamiento en aire. Pueden utilizarse otros tratamientos térmicos tales como el doble tratamiento de normalización y revenido (NNT) empleado en conexión con el acero normal al 9% de níquel. La consideración importante es tratar térmicamente de modo que se logre la microestructura deseada: Una matriz martensítica revenida con una dispersión relativamente fina y uniforme de austenita, siendo al menos de 3%, preferiblemente al menos de 5% ; del modo más beneficioso al menos de 10% en volumen, el contenido de austenita. La cantidad de austenita no necesita exceder de 25% a 30% en volumen.

El invento será descrito ahora particularmente con referencia a ejemplos específicos de aceros de acuerdo con el invento.

Un cierto número de aceros fueron fundidos por inducción al aire y colados a la forma de lingotes. Se utilizaron materias primas de alta pureza tales como níquel electrolítico e hierro así como ferromanganeso, ferrosilicio, etc., y se hicieron adiciones deliberadas de ferrofósforo y ferrosulfuro para simular la pureza en acero al 9% de níquel comercial. La carga fue inicialmente desoxidada con carbón y siliciomanganeso. La desoxidación final se efectuó con aluminio. El calcio fue introducido sumergiendo una

411095



aleación patrón de calcio-silicio en la masa fundida después de desoxidación con aluminio. Todos los aceros fueron laminados unidireccionalmente a la forma de chapa de 1,6 cm a 1038°C. Luego los aceros fueron sometidos a un
5 tratamiento de austenitización uniforme que consistía en calentar durante una hora a 816°C, enfriar rápidamente con agua, revenir durante 2 horas a 613°C y luego nuevamente enfriar rápidamente con agua.

10 Probetas de tracción de barra lisa fueron cortadas a partir de la dirección longitudinal de cada una de las chapas tratadas térmicamente. Probetas de impacto de entalladura Charpy V fueron tomadas tanto de la dirección longitudinal como de la dirección transversal de las chapas. Los ensayos de tracción se efectuaron a 21°C y los
15 ensayos de impacto se llevaron a cabo a -196°C. Se emplearon métodos normalizados de ensayo en laboratorio en toda esta investigación.

Los aceros tenían la siguiente composición nominal: 0,10% de Mo, 0,25% de Si, 0,12% de C, 0,008% de P, 0,015% de S, 0,06% de Al, 0,05% de Nb y 0,015% de Ca, estando indicados en la Tabla I los contenidos de níquel y manganeso. Esta tabla muestra también las propiedades de tracción, incluyendo la tenacidad al impacto, y el
20 porcentaje en volumen de austenita para los aceros preparados.

25

17.2.73

411095



TABLA I

Aleación No	Ni %	Mn %	Contenido de austeni- ta, %	L.E. kg/ mm ²	R.T.R. kg/mm ²	Al. Impacto de ECV % a (-196°C)	Longitud	
							Long	Trans
1	5,57	1,56	8	75,7	85,0	25	4,8	3,3
2	5,60	1,93	5	84,2	90,1	20	4,7	3,6
3	5,58	2,20	9	80,5	88,8	21	4,8	4,0
4	5,65	2,45	19	77,1	90,5	25	5,0	4,3
5	6,12	1,59	15	69,5	89,8	27	5,4	4,7
6	6,15	1,93	16	72,9	90,6	25	5,7	4,7
7	6,15	2,15	18	78,9	90,9	26	5,2	4,5
8	6,13	2,45	13	84,7	93,0	23	4,8	4,0
9	6,65	1,60	17	72,9	89,1	27	6,1	4,7
10	6,65	1,95	11	84,4	92,3	22	5,7	4,3
11	6,65	2,15	16	83,4	92,5	22	5,9	4,2
12	6,65	2,55	21	82,0	94,1	24	5,2	4,5

L.E. = Límite elástico (0,2% de deformación remanente)

R.T.R. = Resistencia a la tracción en la rotura

Al. = Alargamiento, medido en una longitud de 2,5 cm

Long. = Longitudinal

Trans. = Transversal

411095

26 FEB 1973



La deseabilidad y las ventajas de relacionar entre sí los contenidos de níquel y manganeso se refleja en el hecho de que la tenacidad en sentido transversal de la Aleación 1 no es tan elevada como la de la Aleación 3 o la de la Aleación 4, que tienen esencialmente el mismo bajo contenido de níquel pero mayores contenidos de manganeso. En efecto, la Aleación 1 es un acero de composición marginal que cae dentro del área ABEA de los dibujos. En contraste, los aceros más ventajosos (números 2-12) caen dentro del área definida por BCDEB. Puede agregarse que con los mayores contenidos de níquel, la tenacidad no es tan sensible a cambios del contenido de manganeso, siendo debido este al efecto de sobrecarga del níquel a este respecto. El níquel y el manganeso conjuntamente con otros formadores de austenita deberán ser equilibrados con relación a los formadores de ferrita. Esto puede lograrse por métodos bien conocidos para los técnicos en la materia (por ejemplo el diagrama de Schaeffler o versiones modificadas del mismo) con el fin de proporciónar la microestructura deseada.

Aunque los aceros de la Tabla I contenían nominalmente 0,05% de niobio, este constituyente no es esencial y se prefiere omitirlo o al menos que se encuentre en cantidad inferior a 0,01%. Un acero similar a la Aleación 7 de la Tabla I, pero al cual no se había añadido niobio exhibió un nivel de tenacidad de 7,1 kgf.m/cm² en la

411095



5 dirección longitudinal y de 6,6 kgf.m/cm² en la dirección transversal. Esto se compara de modo más que favorable con los valores de 5,2 y 4,5 kgf.m/cm² respectivamente para la Aleación 7. La resistencia a la tracción del acero libre de niobio era menor que el de la Aleación 7, pero no en grado perjudicial.

10 Para ilustrar el efecto inesperado arriba mencionado del carbono sobre la tenacidad, se prepararon cuatro aceros (Aleaciones 13-16) que tenían la composición nominal: 6,1% de Ni, 2,2% de Mn, 0,1% de Mo, 0,25% de Si, 0,012% de P, 0,016% de S, 0,07% de Nb y 0,015% de Ca, siendo los contenidos de carbono de estas aleaciones los indicados en la Tabla II, que muestra también las propiedades medidas. Se verá a partir de estos resultados que los mejores valores de tenacidad, tanto en sentido transversal como en 15 sentido longitudinal, se obtienen para la Aleación 14, cuyo contenido de carbono era de 0,079%. Deberá mencionarse que la tenacidad de las Aleaciones 13 a 16 podría esperarse que fuese mayor si estos aceros estuviesen libres de 20 niobio.

25
17.2.73

411095



TABLA II

Aleación Nº	C %	L.E. 0,2% de deforma- ción romanen- te kg/ mm ²	Resistencia a la trac- ción kg/mm ²	Alarg. %	Impacto ECV a - 196°C Long. Trans.
13	0,050	64,8	95,6	22	3,6 4,0
14	0,079	69,2	94,0	25	6,8 5,4
15	0,120	87,1	94,5	21	5,5 5,0
16	0,180	87,2	97,7	21	4,3 3,8

Para ilustrar la marcada mejora de la tenacidad transversal producida por la presencia de un aditivo evitador de vetas, se compararon dos aleaciones de acuerdo con el invento (Aleaciones 17 y 18) que tenían la composición nominal de 6,1% de Ni, 2,1% de Mn, 0,09% de Mo, 0,2% de Si, 0,13% de C, 0,06% de Nb, 0,006% de P, y 0,013% de S, y que tenían como aditivo calcio y cerio respectivamente, con respecto a una Aleación A que tenía la misma composición pero no incluía ningún aditivo evitador de vetas. Los resultados de esta comparación pueden verse en la Tabla III.

25
17.2.73

20 FEB 1973

411095

TABLA III

Aleación Nº	Aditivo %	L.E. 0,2% de deforma- ción rema- nente kg. mm ² .	Resisten- cia a la tracción kg/mm ²	Alarg. %	Impacto E.C.V. a - 196°C	
					Long.	Trans.
A	--	82,1	89,9	21	6,1	3,6
17	0,014 Ca	83,0	92,3	21	6,2	5,0
18	0,03 Ce	78,8	89,6	24	6,2	5,0

5

10

Las aleaciones del presente invento pueden ser soldadas utilizando alambres tales como los utilizados para soldar acero al 9% de níquel. Los ensayos de soldadura han mostrado que el metal de soldadura y la zona afectada por el calor tienen tenacidades adecuadas a -196°C.

15

Las aleaciones del invento son útiles para producir artículos incluyendo elementos estructurales, que en utilización son sometidos a carga a temperaturas tan bajas como de -196°C. Dichos artículos incluyen depósitos, contenedores, recipientes, vasijas, cambiadores de calor y similares para producir, tratar, almacenar y/o distribuir gas licuado y equipos asociados tales como válvulas, bombas, tuberías, tubos, conductos, formas estructurales para reforzar o restringir depósitos, etc. El invento es particularmente aplicable a recipientes que contienen gases licuados tales como gases hidrocarbonados, incluyendo ga-

20

25

17.2.73

411095



ses naturales, metano, propano, butano, y otros gases de petróleo, y nitrógeno licuado así como oxígeno licuado.

5 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 31 de Enero de 1.972, bajo el número 222021, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª). Un procedimiento para producir un acero adecuado para uso a bajas temperaturas, que comprende preparar una masa fundida que tiene la composición, en peso, de 5 a 7,5% de níquel, 0,4 a 2,8% de manganeso, 20 0,01 a 0,5% de molibdeno, 0,05 a 0,2% de carbono, hasta 0,1% de niobio y 0,005 a 0,1% de al menos un elemento seleccionado de calcio, magnesio, bario, estroncio, zirconio y tierras raras, siendo hierro el resto aparte de las impurezas, en que los contenidos de níquel y manganeso están relacionados entre sí de modo que representan

17.2.73

- 17 -

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "MTC" or similar, located at the bottom left of the page.

26 FEB



411095

un punto dentro del área ACDEA de los dibujos anejos y los contenidos de níquel y molibdeno están relacionados entre sí de manera que con contenidos de níquel de 5, 5,5, 6 y 7% los contenidos de molibdeno son al menos de 0,12, 0,08, 5 0,05 y 0,01% respectivamente; colar la masa fundida y trabajar en caliente y tratar térmicamente el acero colado para proporcionar una microestructura duplex de 3 a 30% en volumen de austenita dispersada en martensita.

2ª). Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que los contenidos de níquel y manganeso del 10 acero están relacionados entre sí de modo que representan un punto dentro del área BCDEB de los dibujos anejos.

3ª). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en que el contenido de níquel del acero 15 es de 5,5 a 6,5% en peso y el contenido de molibdeno es de 0,08 a 0,15% en peso.

4ª). Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el contenido de carbono del acero es de 0,06 a 0,14% en peso.

5ª). Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el acero 20 comprende, en peso, 5,5 a 6,5% de níquel, 1,75 a 2,5% de manganeso, 0,05 a 0,12% de molibdeno, 0,01 a 0,05% de calcio, 0,06 a 0,14% de carbono, hasta 0,1% de niobio, 25 siendo hierro el resto aparte de las impurezas, siendo

17.2.73

- 18 -



26 FEB 1973

411095

revenido el acero para tener una microestructura duplex de al menos 10% en volumen de austenita dispersada en martensita.

5 6ª). Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el contenido de carbono del acero es de 0,08% en peso.

10 7ª). Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que el acero tiene sustancialmente la composición de una cualquiera de las Aleaciones números 1 a 18 aquí descritas.

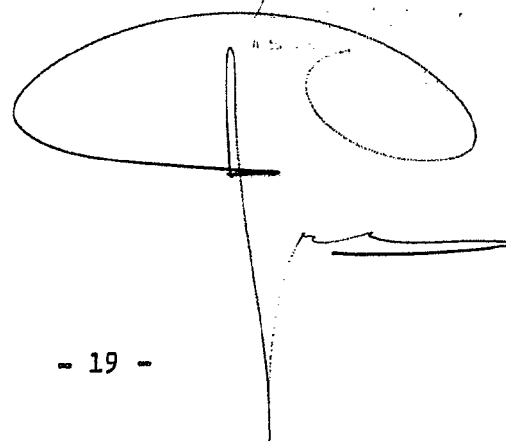
8ª). Un procedimiento para producir un acero adecuado para uso a bajas temperaturas.

15 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 diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 FEB. 1973

P.A.

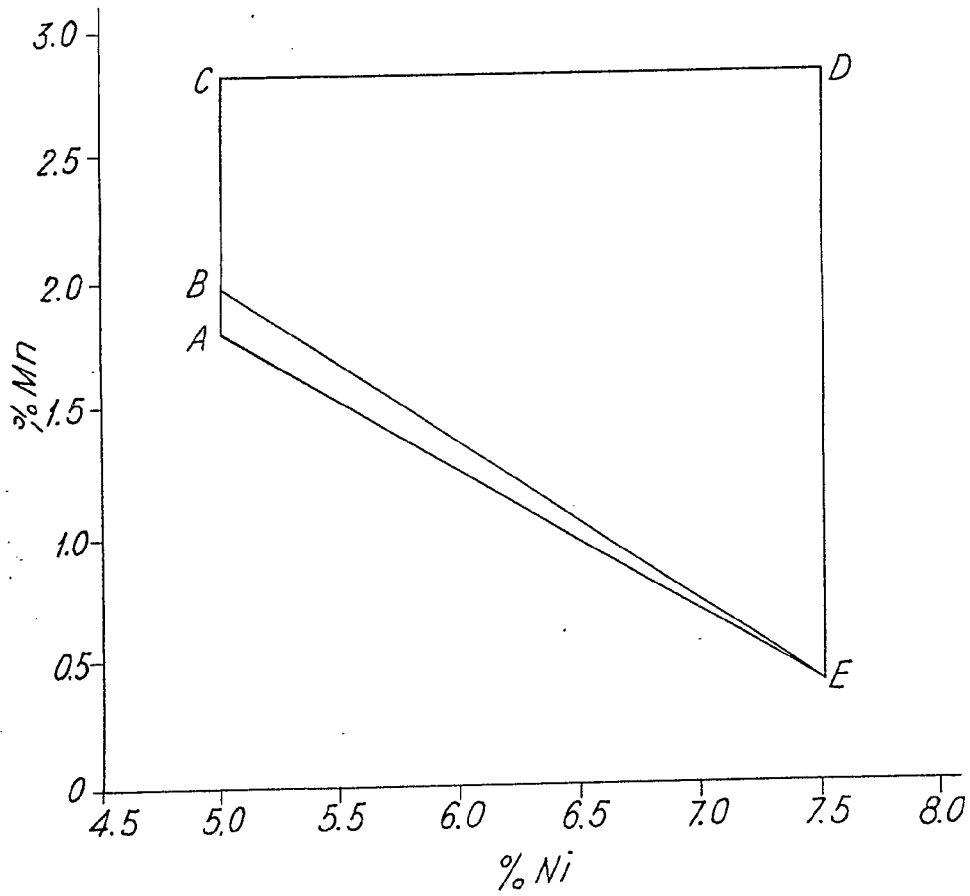


ME

17.2.73. MM.-

411095

26 FEB 1970



Alberto de Eizaburu
For Feder.