

S/Ref.: RL-824

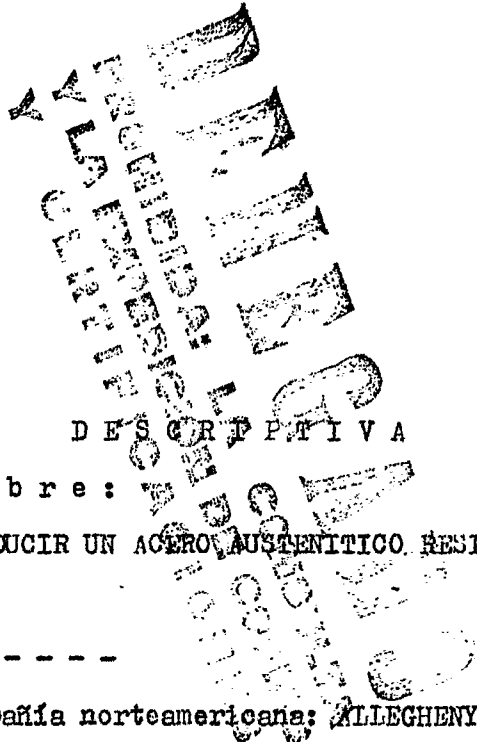
926



N/Ref.: O.G. 29.073/AV

430699

PATENTE DE INVENCION



MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"UN METODO PARA PRODUCIR UN ACERO AUSTENITICO RESISTENTE A LA CORROSION".

Solicitante: La compañía norteamericana: ALLEGHENY LUDLUM INDUSTRIES, INC, con domicilio en 2000 Oliver Building, PITTSBURGH, PENNSYLVANIA 15222 (EE.UU.).

Inventor : D. Albert Grover Hartline III, norteamericano.



Fondo de la Invencion

- Los aceros resistentes a la corrosión llamados también aceros inoxidables son conocidos desde hace bastante tiempo y pueden conseguirse en la actualidad con una gran variedad de propiedades. Los aceros inoxidables austeníticos, que son los que consisten sustancialmente en una fase de austenita sencilla, poseen las mejores propiedades de resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas, particularmente a temperatura elevada.
- 5.
10. En el pasado, los aceros inoxidables austeníticos han sido aceros en los que el cromo y el níquel son los agentes de aleación principales. No obstante, el níquel no es un metal abundante y la creciente demanda del mismo ha aumentado su precio y ha hecho su suministro inseguro, particularmente en momentos críticos. Se ha buscado durante mucho tiempo sustitutivos del níquel para su empleo en los aceros inoxidables austeníticos al cromo-níquel. Recientemente, el uso combinado de manganeso y nitrógeno junto con cromo en relaciones limitadas cuidadosamente ha producido un acero inoxidable austenítico. En tal acero, se precisa al menos 0,85% de nitrógeno para producir la estructura austenítica pero grandes cantidades de nitrógeno hacen poroso al lingote de acero. En consecuencia, se ha comprobado que el contenido de nitrógeno de tal acero debe ser limitado a menos del 3%. En la descripción y en las reivindicaciones que siguen todas las referencias al porcentaje de la composición serán por ciento en peso de la composición total.
- 15.
- 20.
- 25.
30. El manganeso del acero antes indicado debe estar presente en cantidades del 15-45%. El manganeso es necesario para incrementar la solubilidad del nitrógeno en el acero, ade



más de contribuir por sí mismo a la estructura austenítica.

- Aunque el acero inoxidable al cromo-manganeso-nitrógeno constituye un excelente acero inoxidable austenítico se ha podido comprobar que el mismo es sensible al ataque --
5. por el ácido sulfúrico en un grado importante y por lo tanto su uso queda limitado a los ambientes en los que no hay presencia de ácido sulfúrico.

Sumario de la Invención

- La presente invención tiene por objeto una aleación
10. de cromo-manganeso-cobre-nitrógeno que no es porosa, pero es austenítica, y altamente resistente al ataque por el ácido - sulfúrico. La aleación de esta invención contiene entre 15-45% de manganeso, 10-30% de cromo, 1-3% de cobre, 0,85-3% de nitrógeno, 0-2% de silicio, 0-1% de carbono, y siendo el resto
15. hierro y otros componentes residuales. Los componentes residuales son impurezas del hierro que no son añadidas de forma deliberada a la aleación y que no presentan un efecto nocivo importante para la aleación.

- Además de los porcentajes indicados anteriormente,
20. la composición de las aleaciones ha de ser equilibrada de -- acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$(1) \frac{30(\% \text{ de C} + \% \text{ de N}) + 0,5 (\% \text{ de Mn})}{\% \text{ de Cr} + 1,5 (\% \text{ de Si})} \geq 1,5$$

- (2) $\% \text{ de Cr} + 0,8(\% \text{ de Mn}) - 11,88 (\% \text{ de N} - 0,1) - (28,5 +$
25. $\% \text{ de Cu}) \geq 0.$

- En las aleaciones de la presente invención, el cromo ha de estar presente de manera que produzca el mismo efecto que en las aleaciones de la técnica anterior. Las aleaciones de esta invención deben contener entre 10-30% de cromo.
30. Se precisa al menos 10% de cromo para dar al acero su excep-



cional resistencia a la corrosión. El cromo tiene también un efecto secundario sobre la resistencia del acero y constituye un elemento principal para aumentar la solubilidad del --
5. acero para el nitrógeno. Cuando está presente más de un 30% de cromo en la aleación, se forma una fase de ferrita que de grada las propiedades mecánicas del acero y por lo tanto no debe estar presente más del 30% de cromo. Un contenido de --
10. cromo preferido es el comprendido entre 15-27% ya que los -- aceros que contienen esta proporción de cromo son fáciles de elaborar a la vez que presentan una buena resistencia a la -
corrosión y tenacidad.

El manganeso de la aleación de esta invención está presente en cantidades comprendidas entre el 15-45%. Dado que el manganeso aumenta la solubilidad del nitrógeno en el ace-
15. ro, se precisan cantidades superiores al 15%, preferentemen- te del 21% por lo menos. Un porcentaje de manganeso superior al 45% no produce ningún efecto beneficioso adicional y ha -- de ser evitado por resultar inútil y porque las grandes can- tidades de manganeso presentes en la aleación tienden a ata-
20. car a los refractarios del horno.

El nitrógeno constituye un poderoso austenitizador y debiera estar presente en el acero en cantidades del 0,85-3%. Se precisa al menos 0,85% para dar la estructura austenítica del acero mientras que las cantidades de nitrógeno superiores
25. al 3% tienden a dar unos lingotes porosos que no resultan sa- tisfactorios. El contenido de nitrógeno de la aleación de es- ta invención está comprendido preferentemente entre el 1,05- 1,5%.

El contenido de cobre de la aleación de esta inven-
30. ción ha de estar comprendido entre 1-3%. Aunque es sabido --



- que el cobre constituye un aditivo de aleación para incrementar la resistencia al ataque por el ácido sulfúrico, el mismo ha sido utilizado en el pasado en las aleaciones que contienen níquel y en grandes cantidades. El cobre de las aleaciones resistentes a los ácidos, conocidas anteriormente ha ocasionado el sacrificio de otras propiedades. Según la presente invención una cantidad de cobre relativamente pequeña resulta eficaz para producir la aleación resistente al ácido sulfúrico, y las aleaciones de esta invención presentan sustancialmente las mismas propiedades mecánicas que sus equivalentes que no contienen cobre o sólo cantidades residuales. En efecto, las aleaciones de esta invención conteniendo hasta un 1,5% de cobre han resultado ser apropiadas para su trabajo en caliente por lo que las mismas pueden ser laminadas, forjadas o conformadas de cualquier otro modo y siendo alteradas sus propiedades para usos específicos que no podrían ser conseguidas fácilmente en su estado recién coladas.
- 5.
- 10.
- 15.

- El carbono, evidentemente, constituye un austenitizador y reforzador bien conocido para los aceros y es empleado en las aleaciones de esta invención en cantidades de hasta el 1%. Las concentraciones de carbono han de ser mantenidas por debajo de tal nivel puesto que las cantidades más elevadas retiran el cobre de la solución sólida formando carburo de cromo, lo que precisa temperaturas de recocido más elevadas para la disolución del carburo. Es preferible que esté presente en la aleación de esta invención menos del 0,15% de carbono.
- 20.
- 25.

- Las aleaciones de la presente invención pueden tolerar concentraciones de silicio tan elevadas como del 2% pero preferentemente el contenido de silicio es inferior al 1%.
- 30.



Las cantidades más elevadas de silicio tienden a retirar el manganeso de la aleación bajo la forma de silicatos de manganeso y tienden a formar inclusiones en el acero.

5. Aunque no es preciso identificar los componentes residuales del hierro ya que no afectan de manera importante a las propiedades de la aleación, los componentes residuales usuales pueden ser identificados como el molibdeno, fósforo, azufre, tungsteno, cobalto y níquel.

10. Dado que la composición de acero inoxidable de esta invención es convenientemente un material austenítico sustancialmente de una sola fase, debe evitarse los tratamientos térmicos que tiendan a precipitar otras fases. Aunque las aleaciones de esta invención no son particularmente sensibles a la precipitación de otras fases, el método de preparación
15. empleado deberá evitar los largos períodos de reposo a la gama de temperatura de 537,7-871,12C. Los largos períodos de reposo pueden estar caracterizados por el enfriamiento al horno. El enfriamiento al aire o el temple son suficientes para conducir la aleación a través de la gama de temperaturas de 537,7-
20. 871,12C para espesores ordinarios, de una forma suficientemente rápida, con el fin de evitar la precipitación de las fases perjudiciales tal como la fase sigma.

Descripción detallada de la invención

25. El dibujo que se acompaña es un gráfico de la sección con 1,0% de nitrógeno del diagrama en fase cuaternaria de hierro-cromo-manganeso-nitrógeno de una aleación que contiene también 1% de cobre.

30. El cobre no ejerce un efecto importante sobre la estructura austenítica y en consecuencia no aparece como factor en la ecuación (1) indicada anteriormente, que define la



5. línea 1-A del dibujo. El área que se encuentra encima de la línea 1-A representa generalmente las composiciones en las que existe una aleación en dos fases de austenita y ferrita. Como se ha mencionado anteriormente, este sistema de dos fases resulta indeseable porque no tiene las buenas propiedades mecánicas o químicas de una aleación austenítica de fase sencilla. El área que se encuentra debajo de la línea 1-A es una aleación austenítica de fase sencilla.

10. La ecuación (2) define la línea 2-B. El área que se encuentra debajo de la línea 2-B representa las composiciones en las que el nitrógeno sale de la solución durante la solidificación y crea lingotes porosos. El área que se encuentra encima de la línea 2-B es donde el nitrógeno permanece en solución durante la solidificación y se forman lingotes no porosos.

15. El área A-C-B representa por consiguiente el área en la que las aleaciones de esta invención están comprendidas para esta sección transversal particular del diagrama de fase cuaternaria. Las líneas 1-A y 2-B son las mejores líneas para representar los datos ligeramente dispersados obtenidos mediante el análisis de 26 cargas que incluían un número importante en la zona de lingoto poroso, en la zona de austenita-ferrita en dos fases y en la zona de austenita no porosa de una fase.

20. Para demostrar los beneficios de esta invención, se prepararon cuatro aleaciones que tenían las composiciones expuestas en la Tabla nº 1.

 -----./.

30.



TABLA 1

<u>ELEMENTO</u>	<u>ALEACION (% EN PESO)</u>			
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Mn	30,40	30,00	30,10	30,00
5. Cr.	20,45	20,25	20,38	20,34
Cu	0,20	0,96	2,00	2,98
N	1,00	1,08	1,09	1,04
Si	0,48	0,52	0,50	0,51
C	0,092	0,062	0,062	0,063
10. Fe más compo- nentes residua- les.	Resto	Resto	Resto	Resto

La aleación 1 no es una aleación de acuerdo con es
ta invención porque su contenido de cobre es sustancialmente
inferior al 1% y en efecto es de un nivel residual. Todas --
15. las demas aleaciones están comprendidas dentro del alcance --
de esta invención conteniendo nominalmente 1%, 2% y 3% de co
bre.

Todas las cargas fueron fundidas en un horno de in
ducción por aire y coladas en forma de lingote sin presentar
20. se porosidad del lingote. El examen microscópico de especíme
nes de cada lingote reveló que todos ellos tenían una estruc
tura austenítica. Las aleaciones 3 y 4 mostraron alguna se--
gregación del cobre en las regiones interdendríticas. Cuando
fueron laminadas en caliente las aleaciones 3 y 4, las mis-
25. mas se agrietaron haciéndose quebradizas en caliente.

Los lingotes de las aleaciones 1 y 2 fueron lamina
dos en caliente, recocidos a 1065,5°C durante un periodo de
60 minutos por cada 25,4 mm. de espesor en sección transver
sal, siendo después laminados en frio a una reducción de espe
30. sor del 50% y finalmente recocidos nuevamente a 1065,5°C du-



rante un período de 60 minutos por cada 25,4 mm. de espesor. Las bandas recocidas no fueron enfriadas en el horno con el fin de hacerlas pasar lentamente a través de la gama de temperatura de 537,7-871,1°C y como consecuencia de ello las bandas recocidas, laminadas finalmente eran austeníticas. Las bandas fueron limpiadas por las técnicas usuales, tomando de cada una de ellas un cierto número de especímenes y midiendo sus propiedades. Las propiedades mecánicas de las aleaciones 1 y 2 son expuestas en la Tabla nº 2

10.

TABLA 2

<u>PROPIEDADES</u>	<u>ALEACION 1</u>	<u>ALEACION 2</u>
Resistencia a la tracción una vez recocida.		
0,2% de límite aparente de Elasticidad (KSI)		
15. longitudinal	97,5-99,2	108,3-108,9
transversal	98,2-100,5	111,4-111,6
Resistencia a la tracción final (KSI)		
longitudinal	146,1-146,4	152,8-152,9
transversal	147,7-149,2	156,0-157,3
20. Alargamiento (%)		
longitudinal	50-52	44-46
transversal	45-50	44,5-46
Dureza (Rockwell)	28	31
25. Resistencia a la tracción después de la reducción en frío de la banda recocida.		
10% de reducción		
0,2% de límite aparente de elasticidad (KSI)		
longitudinal	158,2-162,0	121,9-126,9
transversal	151,4-151,8	119,6-119,9
30. Resistencia a la tracción final (KSI)		
longitudinal	186,6-187,9	163,6-163,7



TABLA 2 (Continuación)

<u>PROPIEDADES</u>		<u>ALEACION 1</u>	<u>ALEACION 2</u>
	transversal	184,7-191,2	163,0-163,1
	Alargamiento (%)		
5.	longitudinal	28-30	36-38
	transversal	27,5-30	37,5-38
	Dureza (Rockwell)	40	36,5
	25% de reducción 0,2% de límite aparente de elasticidad (KSI)		
10.	longitudinal	201,9-204,4	191,9-192,6
	transversal	193,0-194,8	183,3-183,8
	Resistencia a la tracción final (KSI)		
	longitudinal	218,8-219,4	215,9-217,0
	transversal	222,4-224,2	215,4-218,8
15.	Alargamiento (%)		
	longitudinal	18-19,5-	18
	transversal	13-15,5	16
	Dureza (Rockwell)	46	45,5
	50% de reducción		
20.	0,2% de límite aparente de elasticidad (KSI)		
	longitudinal	256,5-263,8	254,0-256,5
	transversal	246,7-250,3	224,6-226,1
	Resistencia a la tracción final (KSI)		
25.	longitudinal	275,3-283,8	276,6-277,0
	transversal	288,6-289,6	262,7-264,6
	Alargamiento (%)		
	longitudinal	7-7,5	3-4
	transversal	8,0	7,5-8,0
	Dureza (Rockwell)	49,8	49,5
30.	Exponente de endurecimiento por deformación en frío.	0,36	0,36



Con los datos de la tabla nº 2 resulta evidente -- que es posible trabajar las aleaciones de esta invención con un contenido de cobre del 1%. Resulta también evidente que la presencia del cobre en la aleación ya no tiene un efecto notable sobre las propiedades mecánicas de la aleación trabajada.

5.

Se sometió varios especímenes de la aleación 1 y 2 a un ensayo de corrosión standard para medir su resistencia al ácido sulfúrico. Se mide la resistencia de una aleación al ácido sulfúrico exponiendo un espécimen de aleación a la acción del ácido sulfúrico y obteniendo tanto los datos de polarización anódica como los datos de polarización catódica y determinando su punto de intersección sobre el mismo gráfico de voltaje con respecto a la corriente. Es conocida la existencia de una correlación entre los puntos de intersección de estas líneas y la resistencia del espécimen a la corrosión provocada por el ácido sulfúrico. La intersección de estas líneas a los flujos de corriente inferiores indica una mejor resistencia al ácido sulfúrico.

10.

15.

La tabla nº 3 contiene los datos obtenidos en la prueba anterior con las muestras de la aleación 1 y de la aleación 2. Se midió la resistencia a la corrosión por el ácido sulfúrico a tres concentraciones diferentes de ácido sulfúrico, es decir, 1,0 normal, 5,0 normal y 10 normal.

20.

25.

--

--

--

--

--

30.

.../...



TABLA 3

	<u>ALEACION 1</u>	<u>ALEACION 2</u>
Polarización anódica-catódica		
5.	intersección de 1,0 de N H ₂ SO ₄ a (miliamp/cm ²)	5,0 0,012
	intersección de 5,0 de N H ₂ SO ₄ a (miliamp/cm ²)	9,0 0,012
	intersección de 10,0 de N H ₂ SO ₄ a (miliamp/cm ²)	- 1,50

La tabla 3 indica que una aleación de esta invención con una concentración mínima de cobre, 1%, presenta una resistencia notablemente mayor al ácido sulfúrico que las aleaciones de la técnica anterior que sólo contenían cantidades residuales de cobre. La diferencia de un orden de magnitud de 2 en los puntos de intersección representa una diferencia muy considerable en su sensibilidad a la corrosión por el ácido sulfúrico. No se midió el punto de intersección de la aleación 1 en la solución con una concentración de 10 de ácido sulfúrico normal porque la corriente a la que se producía la intersección sería excesivamente grande para tener sentido.

20. Cuando fueron sometidas a los ensayos para medir la sensibilidad de las aleaciones a la corrosión por los cloruros, se observó que tanto la aleación 1 como la aleación 2 tenían una elevada resistencia a la corrosión por los cloruros y eran aproximadamente equivalentes a este respecto.

25. Las aleaciones 3 y 4 son más resistentes al ataque por el ácido sulfúrico o al ataque por los cloruros que la aleación 2.

N O T A

30. La Patente de Invención, que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente legislación,



deberá recaer sobre: "UN METODO PARA PRODUCIR UN ACERO AUSTENITICO RESISTENTE A LA CORROSION", según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

5. 1ª.- Un método para producir un acero austenitico resistente a la corrosión, sustancialmente no poroso, que — comprende los pasos de: preparar una fusión de acero que con tenga 15 a 45% de manganeso, 10 a 30% de cromo, 1 a 3% de cobre, 0,85 a 3% de nitrógeno, hasta 1% de carbono, hasta 2% de silicio, el resto esencialmente hierro, en el que:
10. (1) $30 (\% C + \% N) + 0,5 (\% Mn) \geq 1,5$
 $\% Cr + 1,5 (\% Si)$
- (2) $\% Cr + 0,8 (\% Mn) - 11,88 (\% N - 0,1) - (28,5 + \% Cu) \geq 0$
15. colar dicha fusión; laminar en caliente dicho acero; laminar en frio dicho acero; y recocer dicho acero; siendo dicho acero enfriado sin un largo periodo de reposo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 537,7 a 871,1°C.
20. 2ª.- Un método para producir un acero austenitico resistente a la corrosión, según la reivindicacion 1 en el que dicha aleación comprende desde 1-1,5% de cobre, la fase líquida solidificada es trabajada en caliente y recocida a una — temperatura superior a 871,1°C y la aleación trabajada en caliente no experimenta un período de reposo en la gama de temperatura de 537,7-871,1°C.
25. 3ª.- Un metodo para producir un acero austenitico resistente a la corrosión, según la reivindicación 1 en el — cual dicha aleación es colada.
30. 4ª.- Un metodo para producir un acero austenitico resistente a la corrosión, según reivindicación 1 cuya aleación que puede ser trabajada en caliente comprende aproxima-



damente 1-1,5% de cobre.

5^a.- Un método para producir un acero austenítico resistente a la corrosión, de acuerdo con la reivindicación 1, cuya aleación comprende 21-30% de manganeso.

5. 6^a.- Un método para producir un acero austenítico resistente a la corrosión, de acuerdo con la reivindicación 1, cuya aleación comprende 15-27% de cromo.

10. 7^a.- Un método para producir un acero austenítico resistente a la corrosión, de acuerdo con la reivindicación 1, cuya aleación comprende 1,05-1,5% de nitrógeno.

8^a.- Un método para producir un acero austenítico resistente a la corrosión, de acuerdo con la reivindicación 1, cuya aleación comprende 0-0,15% de carbono.

15. 9^a.- Un método para producir un acero austenítico resistente a la corrosión, de acuerdo con la reivindicación 1 cuya aleación comprende 0-1% de silicio.

10^a.- "UN METODO PARA PRODUCIR UN ACERO AUSTENITICO RESISTENTE A LA CORROSION".

20 Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola cara y acompañada de dibujos.

Madrid, 2 NOV. 1976

ALLEGHENY LUDLUM INDUSTRIES, INC.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.


Firmado: M.ª Estefanía Jorquera

