

S/Ref.: RL-868

N/Ref.: O.G. 29.141/AV

43102

431028

Clasificación: C22C
---------------------

**PATENTE DE INVENCION**

**CONCEDIDA**

**13 ABR. 1976**

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

**Sobre:**

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

-----

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

-----

**Inventor : Albert Grover Hartline III, norteamericano.**

-----

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 sola fase de austenita, poseen las mejores propiedades de resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas, particularmente a altas temperaturas. Los aceros inoxidables austeníticos han consistido, en el pasado, en aceros cuyos principales agentes de aleación son el cromo y el níquel. 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 sustitutos del níquel para su empleo en los aceros inoxidables austeníticos al cromo-níquel. Recientemente, el uso combinado de manganeso, nitrógeno y cromo en cantidades equilibradas cuidadosamente ha producido un acero inoxidable austenítico. Este acero ha sido descrito en la solicitud de patente estadounidense nº 251.637, presentada el 8 de mayo de 1.972; y aunque el mismo constituye un excelente acero, está sujeto en cierto modo al ataque por los ambientes que contienen cloruros y por el ácido sulfúrico diluido.

#### Sumario de la invención

La presente invención es relativa a un acero al cromo-manganeso-nitrógeno que contiene pequeñas cantidades, pero vitales, de por lo menos dos de los elementos siguientes: cobre, níquel y molibdeno. La aleación de esta invención contiene entre 21-45% de manganeso, 10-30% de cromo, 0,85-3% de nitrógeno, 0-2% de silicio, 0-1% de carbono, y al menos dos de los siguientes elementos: 1-3% de cobre, 1-4% de níquel y - -

1-4% de molibdeno, no excediendo el peso combinado de cobre, níquel y molibdeno del 5% y siendo el resto de la aleación -- hierro y componentes residuales. Todas las composiciones de esta descripción y las reivindicaciones que siguen son en porcentaje en peso de la composición total, a menos que se especifique lo contrario.

Además de estar presente en las gamas expresadas anteriormente, la composición de las aleaciones debe ser equilibrada de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

10. (1)  $\% \text{ de Cr} + \% \text{ de Mo} + 0,8(\% \text{ de Mn}) - 11,8(\% \text{ de N} - 0,1) - 1,23 (\% \text{ de Ni}) - (28,5 + \% \text{ de Cu}) \geq 0$
- (2)  $\frac{30(\% \text{ de C} + \% \text{ de N}) + 0,5 (\% \text{ de Mn}) + \% \text{ de Ni}}{\% \text{ de Cr} + \% \text{ de Mo} + 1,5 (\% \text{ de Si})} \geq 1,5$

En las aleaciones de la presente invención, el cromo ha de estar presente para producir el mismo efecto que en las aleaciones de la técnica anterior. Las aleaciones de esta invención deben contener entre 10-30% de cromo. Se precisa al menos 10% de cromo para dar al acero su excepcional resistencia a la corrosión. El cromo tiene también un efecto secundario sobre la resistencia del acero y es un elemento principal para aumentar la solubilidad de los aceros para el nitrógeno. Se impone un límite superior del 30% de cromo ya que el mismo constituye un formador de ferrita, y podrían formarse cantidades excesivas de ferrita con niveles de cromo más elevados de gradando, a su vez las propiedades del acero. Un contenido de cromo preferido está comprendido entre el 15-27% dado que los aceros que contienen esta proporción de cromo son fáciles de elaborar teniendo también al mismo tiempo una buena resistencia a la corrosión y tenacidad.

El manganeso de la aleación de esta invención está presente en cantidades del 21-45%. Dado que el manganeso es

30.

un austenitizador y aumenta la solubilidad del nitrógeno en el acero, se precisa cantidades superiores al 2%. Se impone un límite superior del 45% y preferentemente un límite superior del 30% de manganeso por consideraciones económicas y porque el manganeso tiende a atacar a los refractarios del horno.

5. El nitrógeno, un poderoso austenitizador, debería estar presente en el acero en cantidades del 0,85-3%. Se precisa al menos 0,85% para su efecto austenitizador y porque el mismo constituye el principal elemento de reforzamiento del acero. Cantidades de nitrógeno superiores al 3% tienden a dar lingotes porosos que no son satisfactorios. El contenido de nitrógeno de la aleación de esta invención es preferentemente del 1,05-1,5%.

10. El contenido de cobre, níquel y molibdeno de la aleación de esta invención debe estar comprendido entre el 2-5%; deben estar presentes al menos dos de los tres elementos: cobre, níquel, molibdeno en la aleación; y cuando están presentes tales elementos los mismos han de serlo en la proporción de 1-3% de cobre 1-4% de níquel y 1-4% de molibdeno. Estando presentes en la aleación al menos dos de los tres elementos citados, se ha comprobado que se obtiene una aleación que es resistente tanto a la corrosión ocasionada por los cloruros como al ácido sulfúrico diluido y que se puede añadir mayores cantidades de elementos de aleación al acero sin ocasionar lingotes porosos y sin hacer que se forme una fase separada. En el pasado, se ha usado uno o más elementos entre el cobre, níquel o molibdeno para mejorar una u otra propiedad de los aceros inoxidable al cromo-manganeso-nitrógeno; pero al mejorar una propiedad se producía un efecto negativo

15.

20.

25.

30.

- sobre otra. Por ejemplo, la adición de cobre a tel acero inoxidable mejorará su resistencia a la corrosión al ponerse en contacto con el ácido sulfúrico diluido, pero la presencia de cobre reduce la solubilidad de la aleación para el nitrógeno produciendo así lingotes porosos a menos que se introduzcan otras modificaciones. Por consiguiente, para mejorar la resistencia a la corrosión por el ácido sulfúrico se precisaba anular una propiedad deseable. De un modo similar, la adición de molibdeno a tales aleaciones aumentaba la solubilidad del nitrógeno por lo que se podía formar un acero austenítico resistente, pero la presencia de molibdeno era la causa de la formación de una fase de ferrita separada por lo que era necesario realizar algunos ajustes de la composición con el fin de evitar un producto de dos fases cuando se deseaba obtener un acero austenítico de una fase. La presencia del níquel en tales aleaciones mejoraba la resistencia de la aleación a la corrosión ocasionada por los cloruros. No obstante, la presencia del níquel reduce la solubilidad del nitrógeno por lo que se podía utilizar cantidades limitadas de níquel o podían introducirse otras modificaciones en la composición de la aleación para acomodarla al níquel.

- En la presente invención, el uso del níquel en combinación con el cobre y el molibdeno permite la adición de níquel a la composición de la aleación y evita sus efectos negativos. Evidentemente, dependiendo de los resultados deseados, es necesario equilibrar las cantidades de cobre, níquel y molibdeno para lograr unas composiciones de aleación que sean convenientemente resistentes a la corrosión por los cloruros y ácido sulfúrico diluido siendo al mismo tiempo aceros austeníticos de una fase que puedan ser colados en forma de lingotes.

tes no porosos.

5. El carbono es un austenitizador y reformador bien conocido y es empleado en las aleaciones de esta invención en cantidades de hasta el 1%. La concentración de carbono debe ser mantenida por debajo de tal nivel porque las cantidades más altas pueden retirar el cromo de la solución sólida por combinación con el mismo para formar carburo de cromo y porque el carbono puede reducir la solubilidad del acero para el nitrógeno ocupando los espacios intersticiales normalmente llenos de nitrógeno. Es preferible que esté presente menos del 0,15% de carbono en la aleación de esta invención. Los contenidos de carbono más elevados precisan temperaturas más elevadas de recocido para poner los carburos en solución.

10. Las aleaciones de la presente invención pueden tolerar concentraciones de silicio tan elevadas como del 2%, pero preferentemente el contenido de silicio es mantenido por debajo del 1%. Cantidades más elevadas de silicio tienden a retirar el manganeso formando silicato de manganeso y tienden a formar inclusiones en el acero.

15. Aunque los componentes residuales del hierro no precisan ser identificados y no afectan de forma notable a las propiedades de la aleación, los componentes residuales usuales pueden ser identificados como el fósforo, azufre, tungsteno y cobalto.

20. Dado que la composición del acero inoxidable de esta invención es convenientemente un material austenítico de una fase, deben evitarse los tratamientos térmicos que tiendan a precipitar otras fases. Aunque las aleaciones de esta invención no son particularmente sensibles a la precipitación

30.

de otras fases, el método de preparación empleado deberá evitar los largos períodos de reposo a la gama de temperatura de 537,7-871,1°C. Los largos períodos de reposo pueden ser caracterizados por el enfriamiento al horno. Para espesores ordinarios, el enfriamiento al aire o el temple son suficientes para conducir la aleación a través de la gama de 537,7-871,1°C lo suficientemente rápido para evitar la precipitación de las fases detrimientales tales como la fase de sigma.

5.

Descripción detallada de la invención.

10.

El dibujo que se acompaña ilustra un gráfico de la sección de nitrógeno al 1,0% del diagrama de constitución de hierro-cromo-manganeso. Como se ha indicado en las ecuaciones (1) y (2) expuestas anteriormente, el níquel ejerce un efecto importante tanto sobre la estructura austenítica de la aleación como sobre la facultad de la aleación para mantener al nitrógeno en solución. Mediante la ecuación (1), que es una expresión de la composición necesaria para el mantenimiento del nitrógeno en solución, puede verse que los incrementos en la concentración de níquel de la aleación tienden a reducir la solubilidad del nitrógeno. No obstante, mediante la ecuación (2), que es una expresión de los límites de composición necesarios para evitar la formación de una fase de ferrita separada, puede verse que las adiciones de níquel a la aleación suprimen la formación de ferrita. En los dibujos que se acompaña, la ecuación (1) está representada por la línea 2 mientras que la ecuación (2) está representada por la línea 1. Como se ha indicado por las flechas, las adiciones de níquel a la composición de la aleación tenderían a desplazar ambas líneas 1 y 2 hacia arriba.

15.

20.

25.

30.

Resulta también evidente de la ecuación 1 que las

adiciones de cobre tenderían reducir la solubilidad del nitrógeno en solución y harían que se eleve la línea 2 de la ilustración al introducir más cobre en la aleación. No obstante, la adición de molibdeno a la composición de la aleación aumenta la solubilidad del nitrógeno y tiende a hacer que descienda la línea 2 como se ha indicado por la flecha en el dibujo. La adición de molibdeno, sin embargo, fomenta la formación de una fase de ferrita separada por lo que al añadir molibdeno a la composición, la línea 3 tiende a descender como se ha indicado por las flechas en el dibujo.

De este modo, de acuerdo con la presente invención se dispone de una gran flexibilidad para realizar la composición de aleaciones que tengan propiedades específicas. Cuando se desea obtener una aleación que sea resistente a la corrosión por el ácido sulfúrico diluido y que resista la corrosión ocasionada por los cloruros, las adiciones de cobre y níquel producirán tales resultados deseables. Cuando se agrega cobre y níquel a la aleación, son abundantes las gamas de composición en las que puede lograrse austenita de fase sencilla, aunque las mismas pueden ser diferentes que si la aleación no contiene cobre y níquel. El área A-C-B del dibujo es el área donde se obtiene la austenita de fase sencilla, y puede verse que cuando se añade cobre y níquel a la aleación, tal gama se desplazará simplemente hacia arriba en el diagrama aunque se mantendrá todavía en efecto dentro de las gamas de composición de las aleaciones de esta invención.

Si se desea obtener lingotes no porosos con menor contenido de manganeso y cromo, la adición de molibdeno a la aleación aumentará la solubilidad del nitrógeno por lo que el área A-C-B del dibujo descenderá y se desplazará hacia la

- izquierda. Si se desea aumentar el contenido de nitrógeno de la aleación sin modificar las concentraciones de cobre y níquel, la adición de molibdeno a la aleación asegurará la producción de lingotes no porosos. De acuerdo con esta invención, se puede equilibrar las propiedades de la aleación para dar grados variables de resistencia a la corrosión por los cloruros y por el ácido sulfúrico; y la composición de la aleación puede ser equilibrada para evitar el uso excesivo de manganeso o cromo por selección de al menos dos de los siguientes elementos; cobre, níquel y molibdeno; y añadiendo los mismos a la aleación según las cantidades indicadas por los resultados deseados.
- 9.
- 10.

Para demostrar los beneficios de la invención, se prepararon cinco aleaciones que tenían las composiciones indicadas en la tabla nº 1.

15.

TABLA 1

		<u>ALEACION NUMERO</u>				
<u>ELEMENTO</u>		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
	Mn	30,40	29,95	29,90	29,90	30,25
20.	Cr	20,45	20,03	19,84	20,03	19,98
	N	1,00	1,07	1,05	1,06	1,01
	Cu	0,20	1,00	0,01	1,00	1,00
	Ni	0,26	1,10	1,05	0,19	1,14
	Mo	0,033	1,00	0,95	1,00	0,05
	C	0,092	0,104	0,110	0,100	0,100
	Si	0,48	0,40	0,45	0,40	0,46
25.	S	0,009	0,009	0,010	0,011	0,010
	P	0,014	0,008	0,008	0,008	0,008

Todas las aleaciones descritas en la tabla 1 son aleaciones que contienen nominalmente 30% de manganeso, 20% de cromo, 1% de nitrógeno. La aleación 1 sólo contiene cantidades muy pequeñas de cobre, níquel y molibdeno; la aleación 2

30.

contiene nominalmente 1% de cada uno; la aleación 3 contiene nominalmente 1% de níquel y molibdeno; la aleación 4 contiene nominalmente 1% de cobre y molibdeno; y la aleación 5 contiene nominalmente 1% de cobre y níquel. Todas las aleaciones 2-5 son aleaciones de acuerdo con esta invención.

5.

Las aleaciones descritas en la tabla 1 fueron preparadas, en su totalidad, del mismo modo. Todas las aleaciones fueron preparadas a partir de materiales fundidos en un horno de inducción por aire y fueron compuestas a partir de calidades comerciales de ferroaleaciones y elementos puros.

10.

Las cargas fueron coladas a partir de 1.454,4<sup>no</sup> aproximadamente en lingoteras de hierro colado de 15,876 Kg. Después de la solidificación, los lingotes fueron examinados para comprobar su porosidad que no se observó en ninguna de las aleaciones. La elaboración en caliente de todas las aleaciones consistió en el rectificado para eliminar las imperfecciones de colada, el calentamiento de los lingotes a 1232,2<sup>no</sup> durante un período de tiempo apropiado y el laminado en caliente a la anchura y espesor deseados. Todos los lingotes

15.

fueron laminados sin grandes dificultades. Los materiales laminados en caliente fueron recocidos a 1232,2<sup>no</sup> según un programa de 60 minutos por cada 25,4 mm. de espesor, siendo posteriormente granallados y decapados en 15% de ácido nítrico y 3% de ácido fluorhídrico, laminándolos en frío para homogeneizar más su estructura y recociéndolos finalmente a 1065,5<sup>no</sup> según un esquema de 120 minutos por cada 25,4 mm. de espesor.

20.

El material laminado fue posteriormente decapado. En varias etapas de la elaboración, se obtuvieron muestras para determinar las propiedades mecánicas de los metales y observar la microestructura del metal. La microestructura

25.

30.

tura de todos los metales resultó ser austenítica y satisfactoria. La resistencia a la tracción, el límite aparente de elasticidad, el alargamiento y otras propiedades mecánicas de todas las aleaciones 1-5 no fueron muy diferentes lo que indicó que la adición de al menos dos de los elementos siguientes: cobre, níquel y molibdeno no tenía efecto sobre las propiedades mecánicas de la aleación.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Las aleaciones de esta invención son resistentes al ataque crateriforme en ambientes que contienen cloruro. Se mide la resistencia al ataque crateriforme por una técnica potenciocinética. Según esta técnica se coloca un espécimen de aleación en contacto con una solución de cloruro apropiada y se impone un potencial eléctrico sobre el espécimen a voltaje creciente hasta un punto de ruptura al que pasa un incremento de corriente a través de la solución. Los potenciales de ruptura más elevados indican una mayor resistencia a la corrosión por los cloruros. Un aspecto importante de la técnica potenciocinética es que puede hallarse la capacidad que tiene una aleación para la auto-pasivación invirtiendo el potencial para determinar donde se obtiene una resistencia elevada al flujo de corriente después de la ruptura. Las aleaciones con tendencia a la autopasivación presentan un descenso de corriente a un voltaje más próximo al potencial de ruptura.

Todas las aleaciones descritas en la tabla 1 mostraron una mejor resistencia a la corrosión por los cloruros en los ensayos potenciocinéticos que los aceros inoxidable usuales. Todas las aleaciones mostraron una resistencia muy buena a la corrosión por los cloruros, resistencia que era aproximadamente la misma de una a otra aleación. Sin embargo,

5. las aleaciones 2, 3, 4 y 5 mostraron mejores propiedades de auto-pasivación que la aleación 1. Por consiguiente los ensayos potencio-cinéticos indicaron que podía esperarse una resistencia adecuada a la corrosión por cloruros de todas las aleaciones, pero las aleaciones de esta invención mostrarían adicionalmente buenas propiedades de auto-pasivación.

10. Se sometió también especímenes de las aleaciones 1 a 5 inclusive 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 al ácido sulfúrico y obteniendo los datos de polarización anódica y los datos de polarización catódica y determinando su punto de intersección sobre un 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 por el ácido sulfúrico. La intersección de estas líneas a una corriente inferior indica una mejor resistencia al ácido sulfúrico. Al ensayar las aleaciones descritas en la tabla 1, se observó que en ensayos normalizados se obtuvo los datos de polarización anódica en soluciones normales de 1,0 de ácido sulfúrico siendo la corriente de corrosión en el punto de intersección de las curvas de datos de polarización anódica y catódica para la aleación 1 de 5,0 (mA/cm<sup>2</sup>); mientras que para las aleaciones 2 a 5 respectivamente, estos puntos de intersección fueron de 0,012, 0,0013, 0,012, y 0,0014 (mA/cm<sup>2</sup>), indicando lo que precede que las aleaciones 2 a 5 tenían una resistencia sensiblemente mejor a la corrosión por el ácido sulfúrico que la aleación 1.

NOTA

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 INOXIDABLE AUSTENITICO RESISTENTE A LA CORROSION", con Prioridad de la solicitud de Patente en U.S.A. Serial nº 465.782 de fecha 1-5-74, según las características de las siguientes:

REIVINDICACIONES

5. 1ª.- Un método para producir un acero inoxidable austenítico resistente a la corrosión, sustancialmente no poroso, que consiste en formar una aleación que contiene aproximadamente 21-45% de manganeso, 10-30% de cromo, 0,85-3% de nitrógeno, 0-1% de carbono, 0-2% de silicio, y al menos dos elementos seleccionados entre el 1-3% de cobre, 1-4% de níquel y 1-4% de molibdeno, no excediendo el peso combinado del cobre, níquel y molibdeno del 5% y siendo el resto hierro y componentes residuales, en el que la composición es tal que:
10. (1)  $\% \text{ de Cr} + \% \text{ de Mo} + 0,8(\% \text{ de Mn}) - 11,8(\% \text{ de N} - 0,1) - 1,23(\% \text{ de Ni}) - (28,5 + \% \text{ de Cu}) \geq 0$
15. (2)  $\frac{30(\% \text{ de C} + \% \text{ de N}) + 0,5(\% \text{ de Mn}) + \% \text{ de Ni}}{\% \text{ de Cr} + \% \text{ de Mo} + 1,5(\% \text{ de Si})} \geq 1,5$
20. fundiendo dicho material para formar una fase líquida homogénea y solidificando la fase líquida resultante sin un período de reposo en la gama de temperatura comprendida entre 537,7-871,1°C aproximadamente.
25. 2ª.- Un método para producir un acero inoxidable austenítico resistente a la corrosión, de acuerdo con la reivindicación 1, cuya aleación comprende 21-30% de manganeso.
- 3ª.- Un método para producir un acero inoxidable austenítico resistente a la corrosión, de acuerdo con la reivindicación 1, cuya aleación comprende 15-27% de cromo.
30. 4ª.- Un método para producir un acero inoxidable -

austenítico resistente a la corrosión, de acuerdo con la rei  
vindicación 1, cuya aleación comprende 1,05-1,5% de nitróge-  
no.

5. 5a.- Un método para producir un acero inoxidable -  
austenítico resistente a la corrosión, de acuerdo con la rei  
vindicación 1, cuya aleación comprende 0-0,15% de carbono.

6a.- Un método para producir un acero inoxidable -  
austenítico resistente a la corrosión, de acuerdo con la rei  
vindicación 1, cuya aleación comprende 0-1% de silicio.

10. 7a.- "UN METODO PARA PRODUCIR UN ACERO INOXIDABLE  
AUSTENITICO RESISTENTE A LA CORROSION".

Según queda sustancialmente descrito en la presen-  
te memoria que consta de catorce hojas, escritas a máquina -  
por una sola cara y acompañada de dibujos:

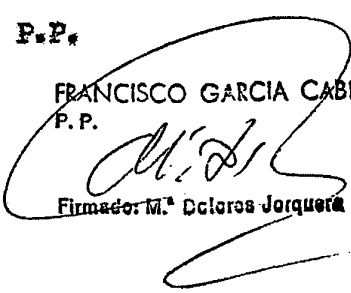
15.

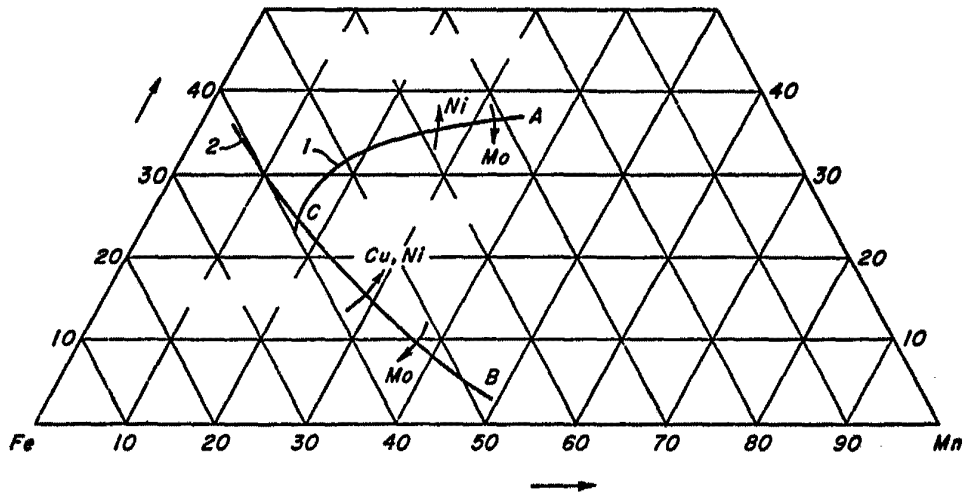
Madrid, 15 OCT. 1974

ALLEGHENY LUDLUM INDUSTRIES, INC.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRENZO  
P. P.

  
Firmado: M.ª Dolores Jorquera



Madrid. 15 OCT 1974  
P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P.P.

Escala variable

Allegany Ludlum Industries Inc.