

19 ES	11	NUMERO	436836	10 AI
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION		



PATENTE DE INVENCION

A1 436836 770416 C.23C 11/16

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO 478.482	12.6.74	U.S.A.

54 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C.23C	55 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

56 TITULO DE LA INVENCION
CONCEDIDA "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE AMALGAMOS DENTALES SUSTENTATIVOS"
10 DIC. 1976

71 SOLICITANTE (S)
La Compañia norteamericana: ALLEGHENY LUDLUM INDUSTRIES, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
2000 Oliver Building - PITTSBURGH, PENNSYLVANIA (U.S.A.)

72 INVENTOR (ES)
Albert Grover Hartline III, norteamericano

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. Francisco GARCIA CABRERIZO

"PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ALEACIONES FERROSAS AUSTENITICAS"

5. Los aceros resistentes a la corrosión, conocidos por --
aceros inoxidable, se conocen desde hace mucho tiempo y en --
la actualidad se obtienen con una variedad de propiedades. --
Los aceros inoxidables austeníticos, que son los que consisten
sustancialmente en una sola fase austenítica, poseen la mejor
combinación de resistencia a la corrosión y buenas propiedades
mecánicas, particularmente a elevadas temperaturas. Los aceros
10. inoxidables austeníticos han sido en el pasado aceros en los --
que el cromo y el níquel son los principales agentes aleado--
res. Sin embargo, el níquel no es un metal abundante y la incre-
mentada demanda del mismo ha aumentado su precio y ha hecho in-
seguro su suministro, particularmente en tiempos críticos. Duran-
15. te mucho tiempo se han buscado sustitutivos del níquel en los
aceros inoxidables austeníticos de cromo-níquel. Recientemen-
te, el uso combinado de manganeso, nitrógeno y cromo en pro-
porciones cuidadosamente equilibradas ha producido un acero --
inoxidable austenítico. Este acero se describe en la solicitud
20. de patente estadounidense número seriado 251.637, depositada --
el 8 de mayo de 1.972.
- Aunque el uso de nitrógeno, manganeso y cromo en estos --
aceros inoxidables ha conducido a la obtención de unos produc-
tos excelentes, la producción de tales aceros no ha estado --
25. exenta de dificultades. El nitrógeno se escapa del metal fun-
dido mientras se enfría y tiende a salir de la solución durante
su solidificación, para producir lingotes porosos, que son --
prácticamente inútiles. Particularmente en artículos de lento
enfriamiento, tales como grandes piezas de fundición de eleva-
30. das secciones transversales, resulta difícil el mantenimiento

- de elevados niveles de nitrógeno en el acero y correspondientemente difícil la obtención de útiles piezas de fundición - no porosa. El nitrógeno es un endurecedor, de manera que los aceros de elevado contenido en nitrógeno son difíciles de trabajar. Para algunos fines puede ser deseable una estructura -
5. de lingote heterogénea, aún cuando sea más vulnerable al ataque. En tales casos, puede ser deseable una superficie austenítica en el metal heterogéneo.

Resumen de la invención

10. La presente invención resuelve o mitiga grandemente los problemas antes mencionados. Consiste la invención en un método de austenización de una aleación ferrosa que contiene --- aproximadamente del 21 al 45% de manganeso y del 10 al 30% de cromo, mediante exposición de formas sólidas de tales aleaciones ferrosas a nitrógeno, a una temperatura de 926,6°C por lo
15. menos y durante un período de tiempo suficiente para elevar -- el contenido en nitrógeno, por lo menos en la superficie de la aleación, al 0,85% aproximadamente.

- En el procedimiento de esta invención, el nitrógeno se -
20. disuelve evidentemente en la superficie de la aleación sólida y luego se difunde por toda la masa de ésta. Sorprendentemente, el nitrógeno que se difunde en una aleación sólida ejerce el - mismo efecto sobre la estructura de la aleación que si se disolviese en la aleación fundida antes de solidificarse. Así,
25. una aleación heterogénea dotada de una fase ferrítica separada puede austenizarse sometiéndola al procedimiento de esta invención en el que el nitrógeno que penetra a través de la superficie de la aleación y se difunde al interior de su masa crea una fase austenítica en la que se disuelve en cantidades superiores al 0,85% e inferiores al 3,0% y preferiblemente entre el -
- 30.

1,05 y el 1,5%. En esta descripción y en las siguientes reivindicaciones, las composiciones señaladas en porcentajes se refieren a porcentajes en peso de la composición total.

- Es evidente por la anterior descripción la posibilidad
5. de obtener un gradiente de la composición nitrogenada en toda la masa de la aleación de acuerdo con esta invención. Así, -- una aleación que contenga, por ejemplo, un 0,5% de nitrógeno como composición nitrogenada bruta, puede contener más del -- 1,0% de nitrógeno en su superficie, proporcionando así una su
10. perficie austenítica resistente a la corrosión a la aleación. Es asimismo evidente que el proceso de difusión ofrece una -- oportunidad para reducir concentraciones de nitrógeno en la -- superficie que sean demasiado elevadas mediante calentamiento de la aleación a temperaturas superiores a 926,6°C en ausen--
15. cia de nitrógeno, en virtud de lo cual la concentración del -- nitrógeno en la aleación se distribuya más uniformemente en -- toda su sección transversal y sea correspondientemente reducida en su superficie. Esto puede ser necesario si el contenido en nitrógeno de la superficie de la aleación resulta tan elevado
20. que precipitan nitruros durante su procesamiento.

- En el procedimiento de la presente invención, han de -- evitarse temperaturas susceptibles de producir daños. Por -- ejemplo, las aleaciones sólidas no deberán mantenerse al ni-- vel de 537,7 a 871,1 °C durante un período de tiempo demasia--
25. do prolongado, para evitar la formación de una fase sigma que deteriore las propiedades mecánicas de la aleación.

- Las aleaciones que pueden beneficiarse de la presente -- invención son las que contienen principalmente cromo y manganeso además de hierro. Sin embargo, tales aleaciones pueden --
30. incluir cobre, níquel, molibdeno o cualesquiera combinaciones

de estos elementos para obtener propiedades especiales.

Las aleaciones tratadas por el procedimiento de esta invención han de contener del 10 al 30% de cromo. Se requiere por lo menos un 10% de cromo para proporcionar al acero su notable resistencia a la corrosión. El cromo tiene también un efecto secundario sobre la solidez del acero y es un elemento primario en el incremento de la solubilidad del nitrógeno en el acero. Se impone un límite superior del 30% de cromo, pues este metal en proporción superior a dicho nivel constituye un inconveniente al procesamiento en caliente e incrementa la tendencia hacia la formación de una indeseable fase sigma. Los lingotes de esta aleación que contienen más del 30% de cromo han demostrado ser demasiado frágiles para un trabajo en caliente. Un contenido preferible de cromo es del orden del 15 al 27% en el sentido de que los aceros que contienen este nivel de cromo son fáciles de producir, al tiempo que conservan una buena resistencia a la corrosión y una buena solidez.

El manganeso de la aleación tratada por el procedimiento de esta invención se halla presente en unas proporciones del 21 al 45%. Como el manganeso es un austenizador e incrementa la solubilidad del nitrógeno en el acero, se requieren unas proporciones superiores al 21%. Se impone un límite superior del 45% y preferiblemente del 30% de manganeso por consideraciones económicas y porque este elemento tiende a atacar los materiales refractarios del horno.

El nitrógeno es un fuerte austenizador, siendo un objeto de la presente invención la introducción del mismo en el acero. Se requiere por lo menos un 0,85% para su efecto austenizador y porque es el principal elemento reforzador del

5. acero. Unas proporciones de nitrógeno superiores al 3% tienden a precipitar nitruros, que reducen tanto la solidez como la resistencia a la corrosión del acero. El contenido de nitrógenos en la superficie de aleaciones producidas por el procedimiento de esta invención es preferiblemente del 1,05 al 3,5%.

10. Pueden usarse cobre, níquel y molibdeno en la aleación de esta invención en proporciones del 1 al 5% de molibdeno -- del 1 al 3% de cobre y del 1 al 4% de níquel, o bien pueden emplearse combinadamente en unas proporciones totales de hasta el 5%. El cobre y el níquel mejoran la resistencia a la -- corrosión de la aleación contra ácido sulfúrico diluido y el molibdeno incrementa la cantidad de nitrógeno que puede ser -- absorbida en tal aleación.

15. El carbono es un austenizador y reforzador bien conocido y se emplea en estas aleaciones en proporciones de hasta -- el 1%. Las aleaciones pueden tolerar concentraciones de silicio tan elevadas como del 2%, pero preferiblemente el contenido en silicio se mantiene por debajo del 1%.

20. Aunque los residuos en el hierro no precisan identificarse y no afectan apreciablemente a las propiedades de la -- aleación, los residuos habituales pueden identificarse como -- fósforo, azufre, tungsteno y cobalto.

Descripción detallada de la invención

25. Para ilustrar la presente invención, se fundieron cuatro aleaciones que tenían las composiciones expuestas en la Tabla I.

30.

TABLA I

		Aleación n°			
		1	2	3	4
5.	Manganeso	21.08	30.45	30.50	30.20
	Cromo	26.26	19.98	20.15	20.03
	Cobre	0.09	0.20	1.02	0.21
	Molibdeno	0.01	0.035	0.030	2.07
	Níquel	0.23	1.07	0.22	0.23
10.	Nitrógeno	0.85	0.69(0.74) [*]	0.65(0.67) [*]	0.65(0.74) [*]
	Carbono	0.11	0.105	0.104	0.106
	Silicio	0.35	0.45	0.50	0.56

*Contenido en nitrógeno después del laminado en caliente.

15. Todas las aleaciones mostradas en la Tabla I se prepararon de igual manera. Todas ellas se fundieron en un horno de inducción por aire y estaban compuestas de grados comerciales de ferroleaciones y elementos puros. Las aleaciones fueron vaciadas desde 1454,4°C aproximadamente en moldes para lingotes de hierro fundido de 15,87 Kg. Después de su solidificación, se examinaron los lingotes en cuanto a porosidad, que no fue observada en ninguna de las aleaciones, debido al bajo contenido en nitrógeno. El procesamiento en caliente consistió en laminar los lingotes después de un tiempo adecuado de impregnación a 1232,2°C. Seguidamente se recocieron las aleaciones según un programa de 20 minutos por cada 25,4 mm. de espesor a 1065,5°C y se limpiaron. Se aplicó una reducción en frío del 50% a todas las aleaciones antes de su recocido en nitrógeno.

30. Esta última operación se realizó a las temperaturas y durante los periodos de tiempo indicados en la Tabla II. Se emplearon temperaturas superiores a 982,2°C en todos los

- casos, para evitar la formación de fase sigma, que ejerce un efecto nocivo sobre las aleaciones. La recocción en nitrógeno se efectuó en una atmósfera de nitrógeno comercialmente puro. Sin embargo, después de la recocción en nitrógeno, se
5. observó un ligero revestimiento óxido sobre las aleaciones. La Tabla II muestra el contenido en nitrógeno de las aleaciones después de períodos de tratamiento a diferentes temperaturas. Debe destacarse que la Tabla II señala el contenido en nitrógeno referido al material en bruto. La concentración
10. de nitrógeno en las aleaciones tratadas como se expone anteriormente estará graduada desde la superficie hacia el interior de la aleación sólida tratada. En consecuencia, el contenido de nitrógeno en la superficie de las aleaciones será en casi todos los casos superior al existente hacia la parte
15. media. Como el nitrógeno se difunde en la aleación, el contenido del mismo en las porciones internas de cada aleación -- será superior al aumentar el tiempo de recocción en aquél. -- Para investigar la eficacia de la recocción en nitrógeno, se impregnó una muestra de cada aleación en aquél a 1037.7°C du
20. rante 114 horas, que fue un período de impregnación sustancialmente más largo que aquél al que se sometieron las otras muestras. Durante este largo período, los procedimientos de difusión tuvieron suficiente tiempo, de manera que es probable que dichas muestras de aleación se hallaban cerca de una
25. homogeneidad.
-
- 30.

TABLA II

% nitrógeno después del tratamiento -
con el mismo.

<u>Temp. (°C)</u>	<u>Tien. min.</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	
5.	982,2	0	0.850	0.740	0.670	0.740
		5	1.02	0.788	0.771	0.790
		10	1.02	0.774	0.781	1.02
		15	1.01	0.783	0.762	1.08
10.	1037,7	5	1.01	0.787	0.752	0.809
		10	1.03	0.804	0.793	1.10
		15	1.06	0.993	0.860	1.01
		114(horas)	3.21	3.07	3.17	2.11
15.	1093,3	5	1.09	0.829	0.818	0.843
		10	1.02	0.842	0.790	0.860
		15	1.10	0.950	0.872	0.882
15.	1148,8	5	1.02	0.830	0.787	0.857
		10	1.23	1.18	0.799	0.872
		15	1.15	0.915	0.972	0.920

Puede observarse por la Tabla II que el contenido en nitrógeno de todas las aleaciones 1 a 4 inclusive se incrementa mediante períodos relativamente breves de tratamiento en la gama de temperaturas de 982,2 a 1148,8°C. De particular interés es la aleación 4. El elevado contenido en molibdeno de la aleación 4 incrementa evidentemente su capacidad de absorción de nitrógeno de la atmósfera y además parece moderar la absorción de nitrógeno, de manera que no se disuelve demasiado. En consecuencia, para aleaciones a austenizar mediante recocción en presencia de nitrógeno, es particularmente ventajoso incluir molibdeno en proporción superior al 1% en la composición de la aleación.

Las figuras de la lámina adjunta se ofrecen para ilus-

trar adicionalmente el procedimiento de la presente invención.

La figura 1 es una microfotografía de una muestra de la aleación 1 después de recocerse en aire a una temperatura de $1287,7^{\circ}\text{C}$ durante un periodo de 15 minutos.

5.

La figura 2 es una microfotografía de una muestra de la aleación 2 después de recocerse en nitrógeno a una temperatura de $1037,7^{\circ}\text{C}$ durante un periodo de 114 horas.

10.

Con referencia a la figura 1, pueden apreciarse tres zonas distintas de sección transversal. Partiendo de la superficie exterior y trabajando hacia el centro, la zona 1 es una capa de óxido que termina en una línea bastante brusca. Debajo de la capa de óxido hay una fase austenítica 2 que fue austenizada mediante absorción de nitrógeno de la atmósfera en la que se efectuó la recocción con nitrógeno. La zona central 3 es un sistema bifásico de austenita y ferrita. Una adicional absorción de nitrógeno de la atmósfera o una adicional difusión de nitrógeno incrementaría la profundidad de la zona austenítica y disminuiría el grosor de la zona de dos fases de austenita y ferrita hasta que finalmente toda la sección transversal de la aleación 1 sería austenítica.

15.

20.

Con referencia a la figura 2, la aleación mostrada en la microfotografía contiene un 3,0% de nitrógeno y, como puede verse por la microfotografía, se ha formado una estructura bifásica que incluye nitruros precipitados de elementos aleadores, indicando así que un contenido en nitrógeno superior al 3% causa la formación de indeseables fases. Algunos nitruros precipitados se indican en la figura 2 en 4.

25.

30.

Por las figuras 1 y 2 es evidente que puede ejercerse un alto nivel de control ajustando adecuadamente los tiempos y condiciones de tratamiento con nitrógeno. Por ejemplo, cuan

- do se desea una sección transversal completamente austenizada, puede que se requiera recocer en nitrógeno durante un largo período de tiempo para introducir elevadas concentraciones de nitrógeno, pero inferiores al 3% en la superficie de la aleación, después de lo cual puede efectuarse una recocción en una atmósfera neutra, tal como argón, durante un tiempo suficiente para que el nitrógeno presente en la superficie de la aleación se difunda hacia el centro, austenizándose así el centro de la sección transversal y disminuyéndose la concentración de nitrógeno en la superficie. El período de difusión puede ir seguido de una adicional nitruración si se desea de nuevo una más elevada concentración de nitrógeno en la superficie. Es evidente que la experiencia con una determinada aleación establecerá rápidamente las líneas de orientación en cuanto a tiempos, temperaturas y otras condiciones del tratamiento. Es asimismo evidente que las formas de aleación con secciones transversales delgadas, tales como láminas finas, pueden austenizarse en todas sus secciones transversales más rápidamente que las formas más gruesas.

- Otra variación en el procedimiento de la presente invención consiste en efectuar la nitruración de la superficie de modo muy local. Esto puede realizarse tratando la superficie, por ejemplo de una pieza de fundición muy grande que no cabría en un horno de recocción ordinario, mediante su calentamiento a una temperatura superior a 926,6°C con una llama que incluya nitrógeno. Tal llama será preferiblemente una que emplee aire como gas de mantenimiento de la combustión, regulándose respecto a la mezcla aire-combustible de manera que el resultante gas de combustión sea un

gas reductor que contenga una elevada concentración de nitrógeno.

El nitrógeno empleado en el procedimiento de la presente invención puede ser nitrógeno elemental o un adecuado compuesto nitrogenado. Los tratamientos efectuados por recocido de las aleaciones de esta invención en contacto con amoníaco, aminas u otras fuentes de nitrógeno son también eficaces. Los diversos compuestos nitrogenados no son necesariamente equivalentes entre sí; teniendo en general unas atmósferas que proporcionan una elevada presión parcial de nitrógeno, pueden resultar adecuados.

Uno de los principales beneficios obtenidos del incremento de la concentración de nitrógeno en la superficie de las aleaciones útiles en esta invención es la de que tal elevada concentración produce una estructura austenítica de una fase, que es altamente resistente a la picadura por cloruros. Este tipo de picadura se mide ordinariamente mediante una técnica potenciocinética. En esta técnica, se coloca una muestra de la aleación en contacto con una adecuada solución de cloruro y se aplica un potencial eléctrico a dicha muestra con voltaje creciente hasta que se alcanza un punto de irrupción en el que se pasa una sobrecorriente momentánea a través de la solución. Unos superiores potenciales de irrupción indican una mayor resistencia a la picadura o corrosión por cloruros. En las aleaciones de esta invención, se observó una correlación directa entre el potencial de irrupción y la concentración de nitrógeno a todos los niveles de éste último inferiores al 3,0%. Esta correlación puede demostrarse mejor mediante los datos acumulados en el ensayo de varias muestras de la aleación 2. La Tabla III indica estos datos.

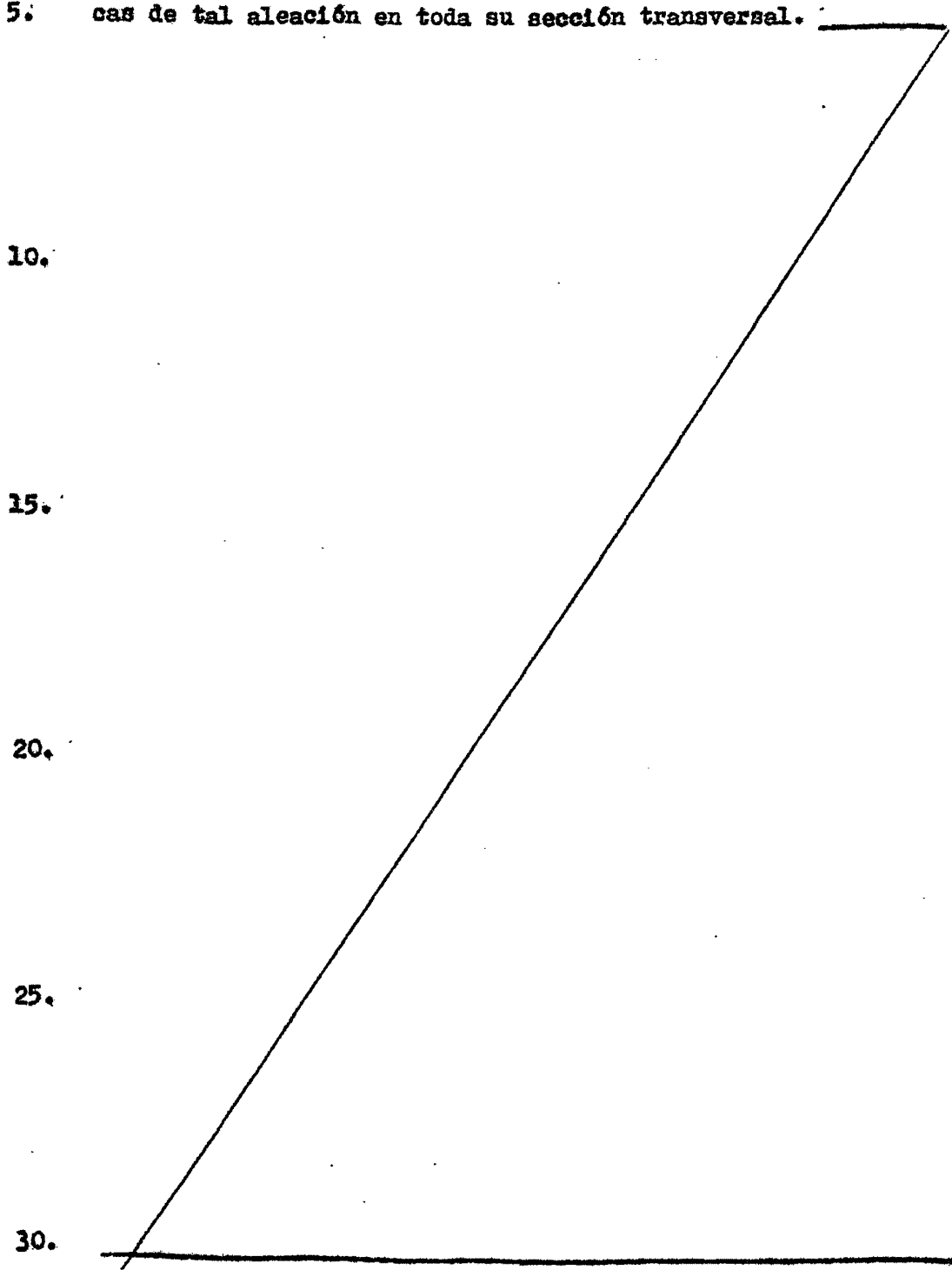
TABLA III

Temperatura (°C)	Tiempo min.	Contenido en Nitrógeno	Potencial de - irrupción(vol- tio)
982,2	15	0.783	0.93
5. 1037,7	15	0.993	1.22
1093,3	15	0.950	1.35
1148,8	15	0.915	1.27
1037,7	144(horas)	3.07	-0,26

10. Puede verse por la Tabla III que el contenido en ni-
trógeno de las muestras de aleación está directamente relacio-
nado con la resistencia a la corrosión o picadura por cloru-
ros, medida por la técnica potenciocinética. Puede observarse
que la resistencia a la corrosión por cloruros disminuye drás-
ticamente cuando existe un sistema de dos fases, como se indi-
ca por la muestra tratada durante 144 horas, dotada de un con-
tenido bruto de nitrógeno del 3,07%, que mostró un potencial
15. de irrupción negativo. La muestra indicada es la ilustrada en
la microfotografía de la figura 2.

20. Resumiendo, el procedimiento de la presente invención -
proporciona un método de producción de aleaciones dotadas de
un elevado contenido en nitrógeno, sin los habituales proble-
mas asociados a la producción de tales aleaciones, como la --
producción de lingotes porosos debido a la salida del nitró-
geno de la solución cuando se solidifica una aleación de eleva-
do contenido en aquél. El procedimiento de la presente inven-
25. ción proporciona además a un productor la oportunidad de ajug-
tar el contenido en nitrógeno de una aleación si el análisis
subsiguiente a la fundición de la aleación indica que dicho -
contenido es inferior al deseado. El procedimiento de la pre-
30. sente invención permite además la producción de artículos --

dotados de gradientes de concentración de nitrógeno en su sección transversal, de manera que puede producirse un artículo de aleación que presente una elevada resistencia a la corrosión en su superficie, sin afectar a las propiedades mecánicas de tal aleación en toda su sección transversal.



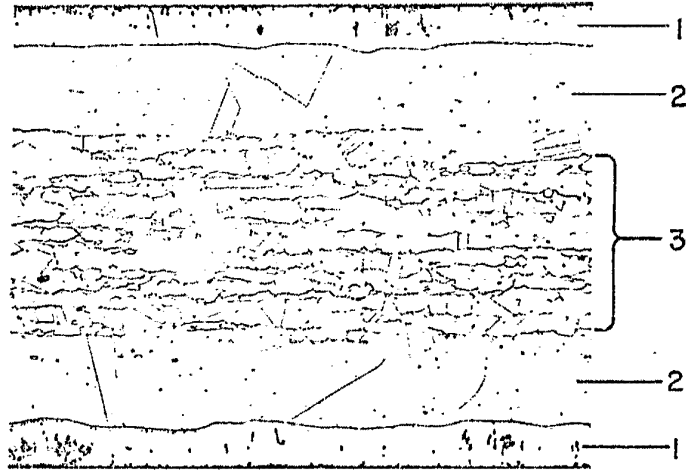


FIG. 1

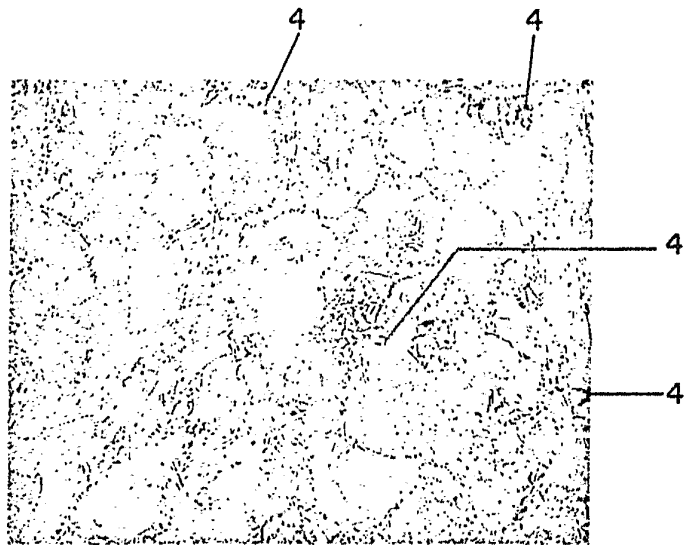


FIG. 2

N O T A

La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ALEACIONES FERROSAS AUSTENITICAS", con Prioridad de la Demanda de Patente en

5. U.S.A. Serial nº 478,482, de fecha 12 de Junio de 1.974, según las características esenciales de las siguientes:

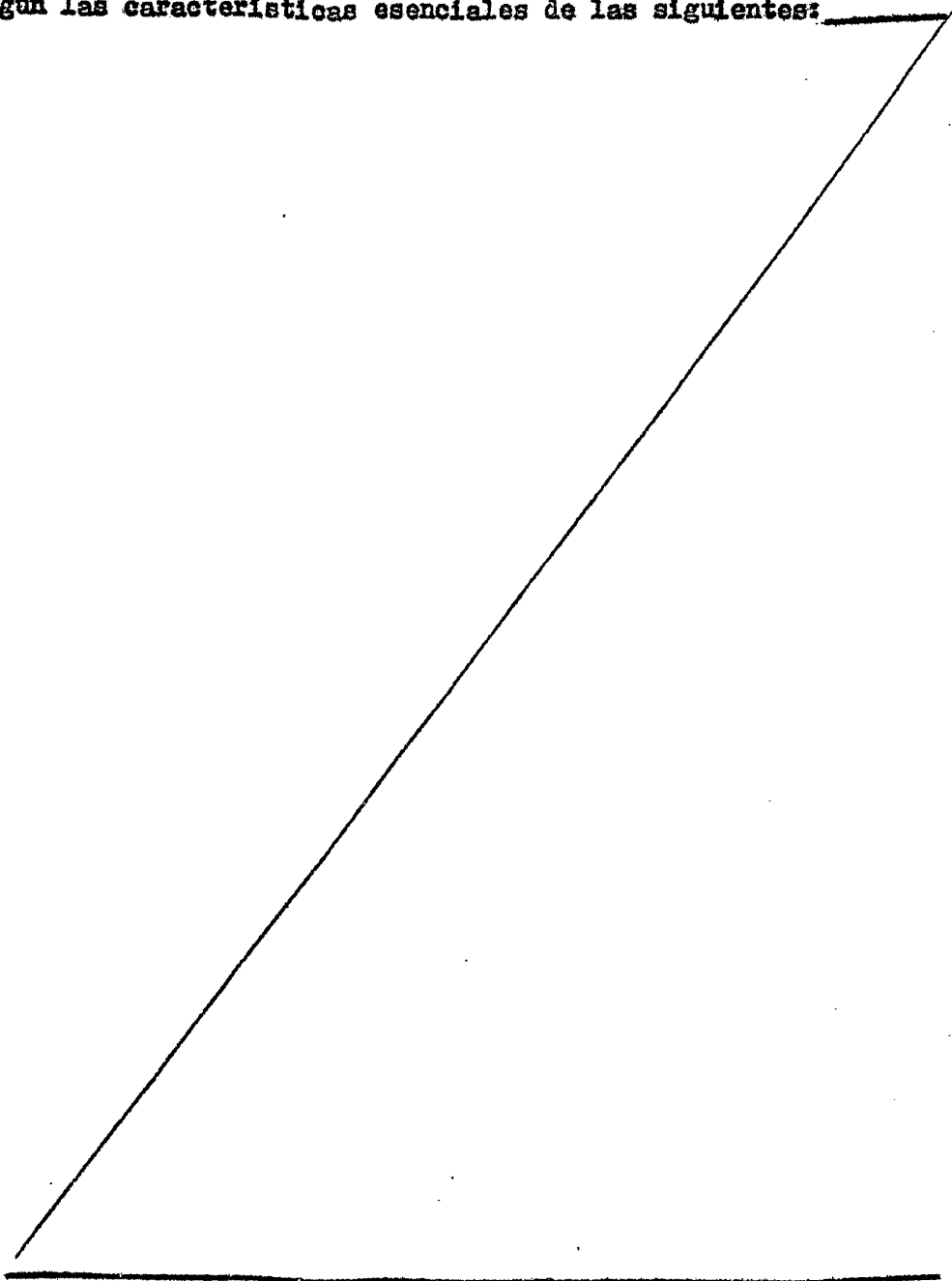
10.

15.

20.

25.

30.



REIVINDICACIONES

- 1^a.- Procedimiento de producción de aleaciones ferrosas austeníticas, de una aleación ferrosa que comprende del 21 al 45% de manganeso y del 10 al 30% de cromo, aproximadamente, -
5. cuyo procedimiento comprende la exposición de la superficie - de una forma sólida de dicha aleación a nitrógeno a una temperatura de 926,6°C por lo menos, durante un período de tiempo suficiente para elevar el contenido de nitrógeno, por lo menos de la superficie de la citada aleación, a un nivel del --
10. 0,85 al 3% aproximadamente.
- 2^a.- Procedimiento de producción de aleaciones ferrosas austeníticas, según la reivindicación 1, en el que dicha aleación contiene del 1 al 5% de molibdeno aproximadamente.
- 3^a.- Procedimiento de producción de aleaciones ferrosas austeníticas, según la reivindicación 1, en el que la citada aleación contiene del 1 al 4% de níquel aproximadamente.
15. 4^a.- Procedimiento de producción de aleaciones ferrosas austeníticas, según la reivindicación 1, en el que dicha aleación contiene del 1 al 3% de cobre aproximadamente.
20. 5^a.- Procedimiento de producción de aleaciones ferrosas austeníticas, según la reivindicación 1, en el que la referida aleación contiene por lo menos dos metales del grupo consistente en molibdeno (1 al 5%), níquel (1 al 4%) y cobre (1 al 3%) y en el que el total de aquéllos no excede del 5%.
25. 6^a.- Procedimiento de producción de aleaciones ferrosas austeníticas, según la reivindicación 1, en cuya aleación hay del 21 al 30% de manganeso aproximadamente.
- 7^a.- Procedimiento de producción de aleaciones ferrosas austeníticas, según la reivindicación 1, cuya aleación contig
30. ne del 15 al 27% de cromo aproximadamente.

8a.- Procedimiento de producción de aleaciones ferrosas austeníticas, según la reivindicación 1, en el que el nitrógeno es nitrógeno elemental.

5. 9a.- Procedimiento de producción de aleaciones ferrosas austeníticas, según la reivindicación 1, en el que dicho nitrógeno es un compuesto nitrogenado.

10a.- Procedimiento de producción de aleaciones ferrosas austeníticas, según la reivindicación 9, en el que el citado compuesto nitrogenado es amoníaco.

10. 11a.- Procedimiento de producción de aleaciones ferrosas austeníticas, según la reivindicación 1, efectuado mediante tratamiento de la superficie de dicha aleación con una llama reductora que contenga nitrógeno.

15. 12a.- "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ALEACIONES FERROSAS AUSTENITICAS".

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de diecisiete hojas de las que dieciséis están escritas a máquina por una sola cara y la otra la constituye una lámina.

20.

Madrid, 27 OCT. 1975

ALLIENHENY LUDLUM INDUSTRIES, INC.

P.P. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.

Firmado: M.ª Dolores Jerquera