

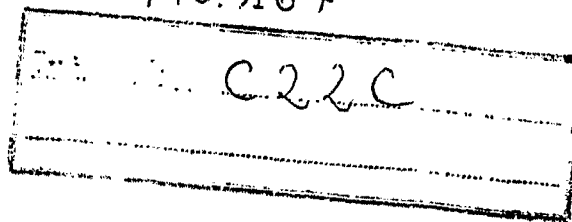
FATENTE DE INVENCIÓN

Ref. Armco 1256.

12



440.167



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PERFECCIONAMIENTOS EN LA PRODUCCION DE UN ACERO  
INOXIDABLE AUSTENITICO.

=====

*Solicitante:* ARMCO STEEL CORPORATION, entidad norteamericana,  
residente en 703 Curtis Street, Middletown, Ohio,  
EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con perfeccionamientos en la producción de acero inoxidable austenítico útil para válvulas de motores diesel y de gasolina, cuyo acero está dotado de la nueva combinación de excelente resistencia, dureza, resistencia a la oxidación y resistencia a



la sulfuración a temperaturas de 595°C y superiores.

Entre los aceros normalmente utilizados para válvulas de motores diesel y de gasolina, se encuentran aquellos vendidos con las marcas registradas ARMCO 21-4N, 21-2N, 21-12N, Silchrome 10, INCO 751, y N-155. Igualmente, se ha utilizado una aleación de experimentación reciente, desarrollada por Crucible Steel Co., designada como DV-2B.

Los aceros ARMCO 21-4N y 21-2N y sus modificaciones, se describen en las Patentes USA No. 2.495.731; 2.603.738; 2.657.130; 2.671.726; republicada 24.431; 2.839.391 y 3.149.965. Atendiendo a unas gamas amplias, estas aleaciones comprenden de 0,08 % a 1,5 % de carbono, 3 % a 20 % de manganeso, 12 % a 30 % de cromo, 2 % a 35 % de níquel, hasta 0,6 % de nitrógeno y el resto practicamente hierro. Las modificaciones incluyen un tipo de bajo contenido en silicio, un tipo conteniendo molibdeno, un tipo conteniendo boro, un tipo de alto contenido en silicio y un tipo de alto contenido en fósforo. La aleación comercial 21-4N tiene un análisis final de aproximadamente 0,5 % de carbono, 9 % de manganeso, 21 % de cromo, 3,75 % de níquel, 0,45 % de nitrógeno y el resto practicamente hierro. El Silchrome 10 tiene un análisis nominal de aproximadamente 0,4 % de carbono, 1 % de manganeso, 20 % de cromo, 8 % de níquel, 3 % de silicio, nitrógeno residual y el resto practicamente hierro.

El INCO 751 tiene un análisis nominal de aproximadamente 0,1 % de carbono, 1 % de manganeso, 15,5 % de cromo, 72 % de níquel, nitrógeno residual, 1 % de columbio, 2,3 % de titanio, 1,2 % de aluminio y el resto practicamente hierro.

El N-155 tiene un análisis nominal de aproximadamente 0,1 % de carbono, 1,5 % de manganeso, 21 % de cromo,



20 % de níquel, 0,15 % de nitrógeno, 19,5 % de cobalto, 2,95 % de molibdeno, 1,15 % de columbio, 2,35 % de tungsteno y el resto practicamente hierro.

5 El Crucible DV-2B tiene un análisis nominal de aproximadamente 0,5 % de carbono, 12 % de manganeso, 21 % de cromo, 1 % de silicio, 0,45 % de nitrógeno, 1 % de columbio, 2 % de tungsteno, 0,4 % de vanadio y el resto practicamente hierro.

10 Si bien varias aleaciones de la técnica anterior, como estas mencionadas, se corportan satisfactoriamente en válvulas de motores diesel a temperaturas superiores a unos 705°C, ninguna de ellas ha resultado ser totalmente satisfactoria como un material de válvulas de motores diesel de alto rendimiento, en donde la gama de temperaturas en las válvulas de escape es de 815 a 900°C y en donde las válvulas están expuestas a combustibles y lubricantes que contienen sulfuros.

15 Por ejemplo, se ha encontrado que ARMCO 21-4N, 21-2N y 21-12N carecen de la resistencia adecuada a la oxidación y de una resistencia a las temperaturas elevadas. INCO 751, si bien posee una buena resistencia a la oxidación y resistencia a elevadas temperaturas y dureza, posee una resistencia a la sulfuración extremadamente pobre. El INCO 751 exhibe una resistencia a la oxidación adecuada pero una resistencia a elevadas temperaturas y a la sulfuración extremadamente pobre. La aleación N-155 tiene buena resistencia a la oxidación, resistencia y dureza y aparentemente posee una resistencia adecuada a la sulfuración, pero es de un coste extremadamente alto.

20 La aleación Crucible DV-2B tiene una pobre resistencia a las temperaturas altas y a la oxidación y sulfuración.

25 Los recientes cambios en las composiciones de los combustibles y lubricantes se han traducido en una demanda para

30



un acero de coste razonable que exhiba buena resistencia a la sulfuración , junto con las necesidades usuales de resistencia, dureza y resistencia a la oxidación a temperaturas superiores a 705°C. A partir de la explicación anterior de las aleaciones precedentes, es evidente que dicho acero no es disponible por el momento.

El objeto principal de la presente invención consiste en proporcionar un acero inoxidable austenítico de coste razonable en virtud de contenidos relativamente bajos en elementos de aleación costosos, el cual en el estado tratado en solución exhibe la nueva combinación de resistencia, dureza y excelente resistencia a la oxidación y sulfuración a temperaturas de 595°C y superiores y que pueden conformarse fácilmente en válvulas y parte de válvulas para motores diesel o de gasolina.

El objeto anterior y otros se consiguen mediante un acero inoxidable austenítico en el cual se observan las gamas críticas en porcentaje y el equilibrio crítico entre los elementos esenciales carbono, manganeso, cromo y nitrógeno.

Según la invención, se proporciona un acero inoxidable austenítico que tiene buena resistencia, dureza y resistencia a la oxidación y sulfuración a temperaturas de 595 a 870°C y superiores, consistente en, en porcentaje en peso, 0,20 a 0,50 % de carbono, 0,01 a 3 % de manganeso, 18 a 35 % de cromo, 0,1 a 15 % de níquel, 0,30 a 1 % de nitrógeno, 0,10 como máximo de fósforo, 0,40 % como máximo de azufre, 2 % como máximo de silicio y el resto hierro, excepto impurezas incidentales.

Se ha descubierto que los contenidos relativamente altos en carbono y manganeso de los aceros de válvulas de la



técnica anterior, tales como Armco 21-4N y Crucible DV-2B fueron las causas principales de una inadecuada resistencia a elevadas temperaturas y una pobre resistencia a la sulfuración a temperaturas superiores a 595°C. Más específicamente, los elevados niveles de carbono, del orden de 0,5 %, de los aceros de la técnica anterior, se tradujeron en la formación de partículas de carburo de cromo durante el tratamiento térmico, cuya precipitación causó la separación de átomos de cromo de la matriz metálica en una proporción de 16 átomos de cromo por cada átomo de carbono (disminuyendo con ello la estabilidad austenítica y la resistencia a la carga máxima de tracción sin deformación permanente) y causó el que las partículas de carburo de cromo actuaran como puntos de nucleación para roturas por fatiga térmica (disminuyendo así la resistencia a la fatiga a temperaturas elevadas). Según la presente invención, se ha encontrado que un nivel de carbono suficientemente bajo para restringir los carburos insolubles a menos de un 1 % en fracción de volumen, cuando el acero es tratado en solución a unos 1.149 a 1.190,5°C, resuelve los problemas de una inadecuada resistencia a la carga máxima sin deformación permanente a elevadas temperaturas y de una resistencia a la fatiga a elevadas temperaturas. Además, y puesto que los contenidos en carbono inferiores se traducen en una cantidad mayor de cromo que permanece en solución sólida (a la vista de la relación 16:1 de separación de átomos de cromo por átomos de carbono) y puesto que el cromo incrementa la solubilidad del nitrógeno en solución sólida, se ha encontrado que el contenido en nitrógeno del acero de la invención podría incrementar a un nivel sustancialmente superior al que pudiera tolerarse en los aceros de

5

10

15

20

25

30



válvulas de la técnica anterior, proporcionando así un acero de superior resistencia a elevadas temperaturas.

5 Los niveles de manganeso y cromo relativamente altos de Armc 21-4N produjeron, según se ha encontrado, otros efectos adversos. Cuando dicho acero se calentó a unos 760-871°C, se formó un compuesto de cromo-manganeso frágil en los contornos granulares de la matriz austenítica, traduciéndose en una pérdida de resistencia a la carga máxima de tracción sin deformación permanente. Se ha encontrado que restringiendo el contenido en manganeso a un máximo de 3 % en peso y preferiblemente 2,5 % o menos, puede evitarse la formación del compuesto frágil de cromo-manganeso aumentando consecuentemente la resistencia a la carga máxima de tracción sin deformación permanente a elevadas temperaturas. El bajo contenido en manganeso del acero de la invención proporciona la ventaja adicional de permitir la adición de un nivel de cromo relativamente alto, preferiblemente 21 a 30 % aproximadamente, con el fin de incrementar la resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas sin formarse compuestos frágiles de cromo-manganeso.

15 Además de mejorar la resistencia a elevadas temperaturas y a la oxidación, se ha encontrado que la limitación antes mencionada del contenido en manganeso y el incremento del contenido en cromo, se traduce sorprendentemente en una gran mejora de la resistencia a la sulfuración a elevada temperatura. Si bien no se pretende atenerse a ninguna teoría en particular, parece que la afinidad del manganeso para el azufre y compuestos que contienen azufre acelera el ataque de sulfuración y la reducción del nivel de manganeso incrementa así la resistencia a la sulfuración.

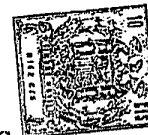


Se ha encontrado que el acero de esta invención posee una resistencia grandemente mejorada a la rotura por corrosión bajo tensión en ambientes halogenados, en comparación con los aceros inoxidable Armco 21-2N y 21-4N ya conocidos. Esto se atribuye a la gama restringida de carbono de aproximadamente 0,20 a 0,50 % y a la distribución de carbono, cromo y níquel.

Por consiguiente, es evidente que los niveles de carbono, manganeso, cromo y nitrógeno y la interrelación entre los mismos, son unos factores críticos para obtener la nueva combinación de propiedades del acero de la presente invención.

Una composición preferida, en la cual se observa la interrelación ya descrita entre carbono, manganeso, cromo y nitrógeno, obteniéndose así un acero que en solución contiene menos de 1 % en volumen de carburos insolubles, tiene una excelente resistencia a la oxidación y sulfuración, junto con una resistencia y dureza a temperaturas de 595 a 870°C y superiores y una buena resistencia contra las roturas por corrosión bajo tensión en ambientes halogenados, consistiendo en (porcentaje en peso) 0,25 a 0,45 % de carbono, 0,01 a 2,5 % de manganeso, 21 a 30 % de cromo, 2 a 10 % de níquel, 0,35 a 0,55 % de nitrógeno, 0,10 como máximo de fósforo, 0,10 como máximo de azufre, 2 % como máximo de silicio y el resto hierro, excepto impurezas incidentales. Para lograr una resistencia óptima contra la sulfuración, la composición preferida puede incluir hasta 0,75 % de cerio aproximadamente.

Los elementos níquel y silicio, si bien son menos críticos que el carbono, manganeso, cromo y nitrógeno con res-



pecto a las gamas de porcentaje y distribución con otros elementos, deben considerarse sin embargo como críticos en ciertas aplicaciones del acero de la presente invención. Así, para válvulas de escape para motores de gasolina, en donde están presentes compuestos de plomo en el ambiente, la restricción del contenido en silicio a un máximo de 0,45 %, se traduce en una resistencia mejorada al ataque por erosión de los compuestos de plomo. Esta relación ha sido previamente descrita con respecto al acero Armco 21-4N, habiéndose encontrado que se cumple con el acero de la presente invención.

Se ha encontrado que el silicio y el níquel tienden a restringir la solubilidad de carburo en estado sólido y la solubilidad del nitrógeno en estado líquido. Por consiguiente, y según una composición más preferida, el contenido en níquel se restringe a un máximo de 8 % para obtener una solubilidad óptima de carburos y nitrógeno.

Los niveles máximos de fósforo y azufre se restringen a 0,04 % y 0,03 %, respectivamente, junto con un máximo de 0,45 % de silicio y un máximo de 8 % de níquel en la composición más preferida.

Una composición aun más preferida según la presente invención, se traduce en una combinación óptima de propiedades en el estado tratado en solución, consiste (porcentaje en peso) en 0,25 a 0,45 % de carbono, 0,01 a 2 % de manganeso, 23 a 26 % de cromo, 4 a 8 % de níquel, 0,35 a 0,55 % de nitrógeno, 0,04 % como máximo de fósforo, 0,03 % como máximo de azufre, 0,045 % como máximo de silicio y el resto hierro, excepto impurezas incidentales, siendo la relación en peso de nitrógeno a carbono de como mínimo 1:1 aproxima-



damente.

Si bien se ha recalcado anteriormente el factor crítico de restringir el contenido en carbono a un máximo de 0,50 % y preferiblemente a un máximo de un 0,45 %, es esencial un mínimo de al menos 0,20 % aproximadamente con el fin de producir una precipitación-endurecimiento y reacción de resistencia a la temperatura de servicio anticipada para los materiales de válvulas de escape, es decir unos 595 a 900°C. El carbono se restringe a un nivel que se pueda disolver prácticamente de modo completo por el tratamiento térmico en estado sólido, es decir un máximo de 0,5 % aproximadamente. Un contenido superior al 0,5 % de carbono, se traduce en ciertas dificultades en la elaboración en caliente, soldadura y maquinabilidad, ductilidad disminuída a temperatura ambiente y disminución en la resistencia a la corrosión bajo tensiones. Desde el punto de vista de estabilidad metalúrgica de martensita tratada en solución y endurecida por envejecimiento, la influencia desestabilizante de un bajo contenido en carbono puede ser contrarrestada por niveles incrementados de níquel y/o nitrógeno. Se ha encontrado además que los efectos de resistencia de precipitados de carburos varían directamente con la fracción en volumen de carburos e inversamente con el tamaño de partícula de los carburos. En consecuencia, debe observarse una gama amplia de 0,20 a 0,50 % aproximadamente de carbono, preferiblemente 0,25 a 0,45 % aproximadamente.

Se ha encontrado que el endurecimiento por envejecimiento está asociado con la relación nitrógeno:carbono. Una relación en peso de nitrógeno a carbono de aproximadamente 1:1 o mayor, provoca un cambio definido en el grado de endurecimiento por envejecimiento y eleva la temperatura a la cual



se presenta el sobrevejecimiento, es decir reacción de ablandamiento. En consecuencia, si bien no es un factor crítico, el nitrógeno se distribuye preferiblemente de forma directa a los contenidos en carbono más preferidos antes indicados, siendo la gama de nitrógeno más preferida la de 0,35 a 0,55 % aproximadamente y siendo la reacción óptima de nitrógeno a carbono de al menos 1:1 aproximadamente para conseguir una dureza y resistencia a las elevadas temperaturas también óptima.

La interrelación crítica entre manganeso y cromo ya ha sido indicada anteriormente. Puesto que el acero de la presente invención contempla niveles de manganeso muy bajos, en la gama amplia, es decir tan bajos como aproximadamente 0,01 %, se ha encontrado que un mínimo de aproximadamente 18% de cromo es suficiente para proporcionar la necesaria resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas. Puede observarse un máximo preferido de aproximadamente 2,5 % de manganeso para lograr una resistencia óptima a la carga máxima de tracción sin deformación permanente a elevadas temperaturas y de resistencia a la sulfuración a elevadas temperaturas. Con el máximo preferido de 2,5 % de nivel de manganeso, la gama de cromo preferida es de 21 a 30 %, siendo la gama de manganeso más preferida, máxima, de 2 % y la gama de cromo más preferida de 23 a 26 % en peso. Debe contemplarse un máximo de aproximadamente 35 % de cromo con el fin de evitar la perturbación del equilibrio austenítico del acero de la invención.

Se ha encontrado también que el cerio se puede añadir al acero de la invención en cantidades de hasta 0,75% aproximadamente con el fin de obtener una resistencia a la



sulfuración aún superior. Si bien el cerio tiene la misma afinidad grande para el azufre que el manganeso, se ha encontrado que la adición de cerio reduce el ataque de sulfuración, al contrario que la acción de un elevado contenido en manganeso. Este comportamiento anómalo del cerio se cree deberse a su capacidad para combinarse con el azufre y formar una película superficial adherente de sulfuro de cerio, que actúa como una barrera para evitar cualquier acción adicional del azufre en la atmósfera o ambiente que rodea a la válvula con el metal base subyacente.

El azufre se puede añadir para las características de maquinabilidad y, por esta razón, en la composición amplia puede estar presente un máximo de 0,4 % de azufre aproximadamente. Cuando no se añade para esta finalidad, el azufre se restringe preferiblemente a un máximo de 0,1 % aproximadamente y más preferiblemente a un máximo de 0,03 % aproximadamente. Cuando se añade cerio (o una mezcla de metales de tierras raras, tales como mischmetal), el máximo más preferido de 0,03 % de azufre aproximadamente debe ser tenido en cuenta.

El molibdeno se puede añadir al acero de la invención en cantidades de aproximadamente 4 % para lograr una resistencia incrementada a la corrosión por óxido de plomo y para realzar la resistencia a las temperaturas altas.

El molibdeno puede ser reemplazado por tungsteno en cantidades de hasta 3 %, cuando no es necesario una resistencia incrementada a la corrosión por óxido de plomo y cuando se desea una resistencia a elevadas temperaturas superiores.

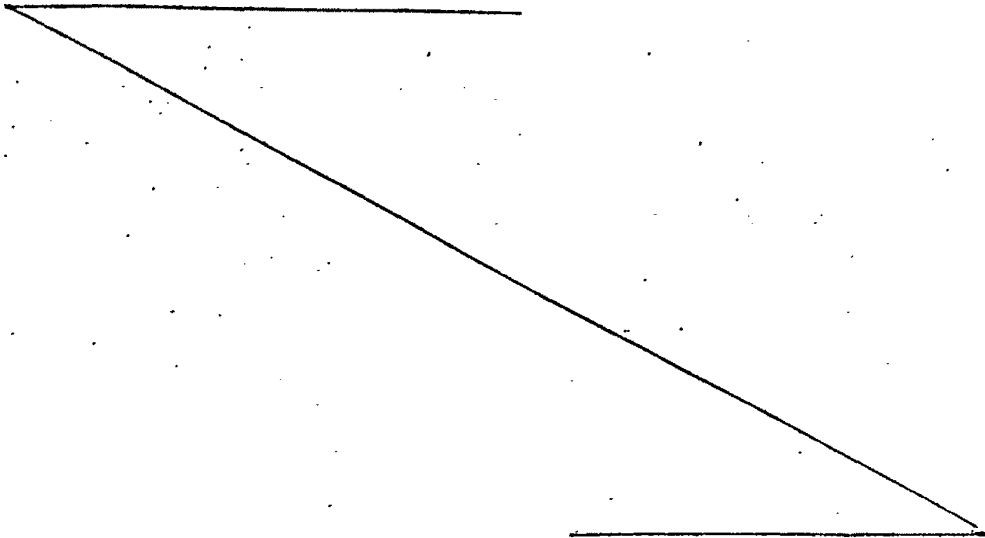
El columbio, vanadio o sus mezclas, se pueden añadir en cantidades de hasta un 2 % el total para el refinado del tamaño de grano del acero, incrementándose consecuentemente



la resistencia a elevadas temperaturas.

5 A pesar de que se ha encontrado que el acero de esta invención exhibe propiedades que le hacen adecuado para utilizarse en motores diesel de elevado rendimiento, en donde se encuentran temperaturas de hasta 900°C, el coste relativamente bajo del presente acero hace también que sea competitivo con los materiales de la técnica anterior que son solamente adecuados para válvulas de motores diesel de ligero rendimiento, cuyas gamas de temperaturas de operación oscilan entre 595 y 704°C aproximadamente. En adición, en aplicaciones distintas a las válvulas para motores, las propiedades de resistencia mecánica y a la erosión del acero de la invención, le hacen adecuado para utilizarse a temperaturas de hasta 1093 - 1149°C.

15 Una serie de aceros según la invención ha sido sometida a ensayos comparativos con aceros similares, fuera de la invención, y con diversos aceros para válvulas de la técnica anterior, es decir Armco 21-4N, 21-2N, 21-12N, Silchrome-1C y INCO-751. En la siguiente Tabla I, se indican las composiciones de los aceros sometidas al ensayo:





T A B L A I

Carga	Composiciones								
	C	Mn	Cr	Ni	N	P	S	Si	Co
8887-1	0,59	2,70	24,83	4,30	0,24	0,025	0,015	0,24	nada
8887-2	0,58	2,68	24,78	4,32	0,26	0,024	0,014	0,27	0,05
8888-1	0,35	8,31	20,93	4,43	0,46	0,008	0,014	0,08	nada
8888-2	0,38	8,25	220,78	4,40	0,45	0,009	0,012	0,06	0,05
8889-3	0,45	7,28	21,96	4,44	0,42	0,009	0,012	0,07	0,20
8897	0,42	8,32	23,31	6,69	0,41	0,016	0,010	0,15	nada
8918	0,45	8,97	29,89	6,57	0,62	0,013	0,013	0,59	nada
8927*	0,38	1,92	21,73	6,34	0,31	0,006	0,014	0,34	nada
8928*	0,38	1,93	25,69	6,48	0,38	0,007	0,014	0,34	nada
8929*	0,39	1,90	29,97	6,56	0,49	0,009	0,015	0,35	nada
033040*	0,35	1,81	24,50	5,83	0,42	0,012	0,011	0,29	nada
033041	0,35	9,00	20,62	3,72	0,48	0,010	0,011	0,17	nada
8967*	0,40	0,15	21,72	6,67	0,37	0,029	0,020	0,48	nada Mo 2,04
8968*	0,41	1,74	21,93	6,68	0,35	0,027	0,017	0,57	nada Mo 2,04
8969*	0,40	1,87	21,93	6,74	0,36	0,027	0,017	0,64	0,05 Mo 2,03
8974*	0,38	1,72	21,98	6,78	0,30	0,026	0,016	0,57	nada Mo 1,89 Cb 0,29
8975*	0,41	1,81	22,23	6,60	0,35	0,017	0,016	0,53	nada Cb 0,29
8976*	0,40	1,83	22,03	8,79	0,30	0,016	0,014	0,50	nada
8977*	0,32	1,84	24,76	5,83	0,34	0,017	0,017	0,56	nada
8978	0,30	3,68	24,65	5,87	0,49	0,017	0,014	0,60	nada
8979	0,44	4,55	23,53	1,98	0,42	0,023	0,014	0,31	nada
8980*	0,44	2,84	23,49	1,98	0,30	0,020	0,017	0,39	nada
8981	0,39	4,73	23,41	4,02	0,45	0,022	0,014	0,32	nada
8982*	0,40	2,86	23,39	4,08	0,44	0,018	0,017	0,42	nada
8983*	0,39	1,89	20,09	6,18	0,30	0,011	0,018	1,51	nada
9011*	0,36	1,81	22,40	10,28	0,33	0,019	0,014	0,55	nada



TABLA I (Continuación)

<u>Carga</u>	<u>C</u>	<u>Mn</u>	<u>Cr</u>	<u>Ni</u>	<u>N</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Si</u>	<u>Ce</u>
9012 <sup>⊗</sup>	0,34	1,82	21,86	11,95	0,30	0,019	0,016	0,59	nada
9013 <sup>⊗</sup>	0,35	1,80	22,40	8,69	0,36	0,020	0,015	0,60	nada Cb 0,28
9014 <sup>⊗</sup>	0,37	1,85	22,28	10,88	0,37	0,019	0,015	0,65	nada Cb 0,29
9015 <sup>⊗</sup>	0,37	1,92	22,39	6,67	0,39	0,018	0,013	0,58	nada Cb 0,14 V 0,12
9016 <sup>⊗</sup>	0,39	1,82	22,26	6,74	0,40	0,021	0,014	0,62	nada Cb 0,13 V 0,12 W 2,94
546035 <sup>⊗</sup>	0,34	2,32	24,68	5,44	0,39	0,022	0,022	0,20	0,05 V 0,10
21-4N	0,52	9,0	20,92	3,48	0,42	0,027	0,052	0,15	nada
21-2N	0,55	8,08	20,37	1,76	0,34	0,028	0,048	0,17	nada
21-12N	0,21	1,28	21,25	11,92	0,22	0,018	0,015	0,72	nada
Silchr.-10	0,39	1,10	19,29	8,14	0,03	0,022	0,019	3,14	nada
INCO-751	2,04	0,21	15,35	70,95	-	0,007	0,005	0,23	nada Ti 2,43; Al 1,23; Ch 0,98

<sup>⊗</sup> Aceros de la presente invención

5 En la Tabla 2, se indican los datos referentes a las resistencias a la oxidación y sulfuración de cargas representativas de la carga 1. En esta tabla, todos los valores de ensayo son medias de resultados con muestras dobles y todas las muestras se sometieron a tratamiento en solución a 1.149°C durante 1 hora, enfriamiento en agua, más 760°C durante 16 horas y enfriamiento al aire. El ensayo de oxidación al aire y el ensayo de sulfuración fueron como sigue:

10 Oxidación con aire

Muestras cuya longitud era de 63,5 mm x 0,7 mm de diámetro, se calentaron durante 100 horas en un horno de mufla eléctrica de aire en reposo.



### Sulfuración

Muestras cuya longitud era de 12,7 mm x 12,7 mm de diámetro, se colocaron en un crisol de óxido de magnesio con una mezcla de 90 % de sulfato sódico y 10 % de cloruro sódico y se calentaron a 926,5°C durante 1 hora. Cada muestra se limpió entonces y se determinó la pérdida de peso.

Debe observarse que las cargas 8927, 033040, 8928 y 8929, cargas de la invención, ilustran un incremento progresivo en resistencia contra la oxidación con aire y sulfuración al incrementar progresivamente el contenido en cromo, oscilando desde 21,73 % para la carga 8927 hasta 29,97 % para la carga 8929.

La resistencia a la oxidación con aire de las cargas anteriores de aceros de la invención a 871°C, fue superior a la de Armco 21-4N y 21-2N y comparable a la de 21-12N y Silchrome-10. A pesar de que la resistencia a la oxidación de estas cargas es algo inferior a la del INCO-751, es de gran significancia el observar la mejora notable en la resistencia a la sulfuración de los aceros de la invención en comparación con la pérdida de peso extremadamente elevada experimentada por la aleación INCO-751 en el ensayo de sulfuración. Los aceros preferidos de la invención son también notablemente superiores a Armco 21-4N, 21-2N y Silchrome 10 en cuanto a resistencia a la sulfuración.

Los datos de la Tabla 11 muestran además el factor crítico que constituye el contenido en manganeso con respecto a la resistencia a la sulfuración y resistencia a la carga máxima de rotura sin deformación permanente a elevada temperatura. Las cargas 8967, 8969, 8980, 8982, 8978, 8979 y 8981 tienen unos contenidos en manganeso, que incre-



mentan gradualmente, de 0,15 %, 1,87 %, 2,84 %, 2,86 %, 3,68 %, 4,55 %, 4,73 %, respectivamente. Los resultados del ensayo de sulfuración para estas cargas respectivas son de 0,322, 0,302, 0,399, 0,323, 0,408, 0,442 y 0,461. Puesto que un valor de 0,400 para el ensayo de sulfuración 90-10 se considera el nivel máximo aceptable, es evidente que el nivel crítico de manganeso es ligeramente superior al de la carga 8982 (2,86 % de manganeso) que exhibe un valor de 0,323, mientras que la carga 8978 (3,68 % de manganeso) exhibe un valor de 0,408.

Una comparación de las cargas 8929 y 033040, composiciones preferidas que tienen una mejor combinación de propiedades, con la carga 8983 que tiene un nivel de manganeso comparable inferior al máximo preferido de 2,5 % pero un contenido en cromo inferior al mínimo preferido de 21 % y un contenido en silicio superior al máximo más preferido de 0,45 %, muestra los efectos beneficiosos tanto sobre la resistencia a la sulfuración como sobre la resistencia a la oxidación resultantes de la combinación de un bajo contenido en manganeso y un elevado contenido en cromo.

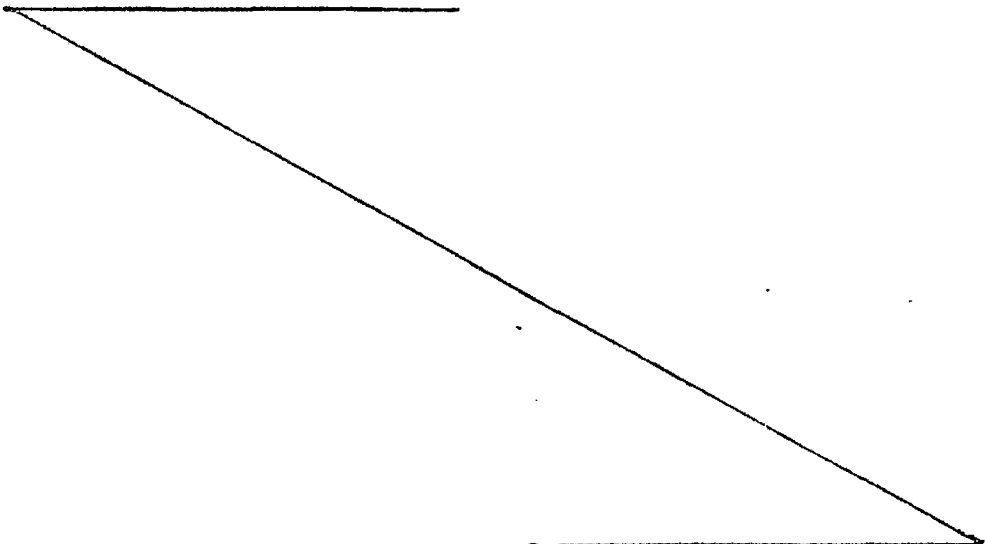




TABLA II  
Oxidación con aire y sulfuración  
Pérdida de peso - g/dm<sup>2</sup>

<u>Carga</u>	<u>100 Hr. Oxidación con aire</u>			<u>Sulfuración</u>	<u>% Mn</u>	<u>% Cr</u>
	<u>760<sup>g</sup></u>	<u>815<sup>g</sup></u>	<u>871<sup>g</sup></u>	<u>926,5<sup>g</sup></u>		
8887-1	0,094	0,193	0,482	0,320	2,70	24,83
8887-2	0,075	0,176	0,419	0,270	2,68	24,78
8888-1	0,201	0,409	0,798	0,590	8,31	20,93
8888-2	0,173	0,309	0,687	0,485	8,25	20,78
8889-3	0,146	0,288	0,640	0,410	7,28	21,96
8897	0,097	0,211	0,470	0,595	8,32	23,31
8918	0,057	0,140	0,413	0,445	8,97	29,89
8927 <sup>SE</sup>	0,174	0,375	0,692	0,370	1,92	21,73
8928 <sup>SE</sup>	0,078	0,179	0,462	0,191	1,93	25,69
8929 <sup>SE</sup>	0,043	0,130	0,372	0,110	1,90	29,97
033040 <sup>SE</sup>	0,082	0,189	0,456	0,185	1,81	24,50
033041	0,185	0,371	0,762	0,610	9,00	20,62
8967 <sup>SE</sup>	0,168	0,364	0,684	0,322	0,15	21,72
8968 <sup>SE</sup>	0,177	0,380	0,702	0,267	1,74	21,93
8969 <sup>SE</sup>	0,155	0,298	0,608	0,302	1,87	21,93
8974 <sup>SE</sup>	0,184	0,397	0,743	0,376	1,72	21,98
8975 <sup>SE</sup>	0,188	0,373	0,718	0,355	1,81	22,23
8976 <sup>SE</sup>	0,164	0,352	0,697	0,382	1,83	22,03
8977 <sup>SE</sup>	0,096	0,194	0,482	0,197	1,84	24,76
8978	0,102	0,223	0,517	0,408	3,68	24,65
8979	0,128	0,274	0,613	0,442	4,55	23,53
8980 <sup>SE</sup>	0,101	0,205	0,492	0,339	2,84	23,49
8981	0,154	0,311	0,647	0,461	4,73	23,41
8982 <sup>SE</sup>	0,096	0,201	0,508	0,323	2,86	23,39
8983 <sup>SE</sup>	0,092	0,253	0,562	0,524	1,89	20,09
546035 <sup>SE</sup>	0,075	0,167	0,406	0,132	2,32	24,68



TABLA II (Continuación)

Carga	100 Hr. Oxidación con aire			Sulfuración	% Mn	% Cr
	760 <sup>g</sup>	815 <sup>g</sup>	871 <sup>g</sup>			
21-4N	0,193	0,381	0,749	0,545	9,0	20,92
21-2N	0,182	0,348	0,717	0,740	8,08	20,37
21-12N	—	0,291	0,614	0,388	1,28	21,24
Silchr.-10	—	0,224	0,508	0,672	1,10	19,28
INCO-751	—	0,095	0,295	10,655	0,21	15,35

<sup>si</sup> Aceros de la presente invención.

TABLA III

Resistencia a la carga máxima de tracción  
sin deformación permanente y endurecimiento  
por envejecimiento

Carga	Carga para un alargamiento del 1% en 100 horas-kg/cm <sup>2</sup>		Dureza Rockwell		N/C	N+C
	815 <sup>g</sup>	871 <sup>g</sup>	1176,5 <sup>g</sup> -1hr-W.O.	+760 <sup>g</sup> -16hrs-A.C.		
8387-1	735				0,41	0,83
8387-2	752,5				0,45	0,84
8888-1	609				1,31	0,81
8388-2	598,5				1,18	0,83
8889-3	637				0,93	0,87
8897	577,5				0,98	0,83
8918	507,5				1,38	1,07
8927 <sup>si</sup>	829,5				0,82	0,69
8928 <sup>si</sup>	861				1,0	0,76
8929 <sup>si</sup>	910				1,26	0,88
033040 <sup>si</sup>	864,5	560	026	035	1,20	0,77
033041			027	039	1,37	0,83
8967 <sup>si</sup>	784				0,93	0,77
8968 <sup>si</sup>	784				0,88	0,76



TABLA III (Continuación)

Carga	Carga para un alargamiento del 1% en 100 horas-kg/cm <sup>2</sup>		Dureza Rockwell			
	815 <sup>o</sup>	871 <sup>o</sup>	1176,5 <sup>o</sup> -1hr-W.O	+760 <sup>o</sup> -16hrs-A.C.	N/C	N+C
8969*	826				0,90	0,76
8974*	889				0,70	0,68
8975*	854				0,85	0,76
8976*	756				0,75	0,70
8977*	686				1,06	0,66
8978	525				1,63	0,79
8983*	770	532			0,77	0,69
9012*	714	483			0,88	0,64
9016*	910	630			1,03	0,79
21-4N	665	245	C27	C39	0,81	0,94
21-2N	537	217			0,62	0,89
21-12N	637	210	B95	B97	1,05	0,43
Silchr.-10	574	175	C22	C24	0,08	0,42
INCC-751	1.680	980				

\* Aceros de la presente invención.

La tabla III contiene datos de ensayo que muestran la elevada resistencia a la carga máxima de tracción sin deformación permanente de los aceros de la invención en comparación con Armco 21-4N, 21-2N, 21-12N y Silchrome-10. Se cree que la mejorada resistencia a la carga máxima de tracción sin deformación permanente se debe a la estabilidad a elevadas temperaturas de la matriz austenítica tratada en solución y endurecida por envejecimiento. El exceso de carbono en forma de carburos insolubles disminuye el contenido en cromo de



la matriz en una proporción de aproximadamente 16:1 (es decir, se combina un 0,10% de carburo insoluble con 1,6 % de cromo, traduciéndose en una estabilidad austenítica y una resistencia a la carga máxima de tracción inferiores, particularmente a temperaturas superiores a 815°C. En adición, y como anteriormente se ha explicado, una suma total elevada de niveles de manganeso y cromo causa la precipitación de un compuesto de cromo-manganeso como una fase intergranular durante la exposición a 815-871°C. Este compuesto intermetálico disminuye también la resistencia a la carga máxima de tracción de la matriz austenítica.

Por otra parte, debe observarse que la tabla III ilustra la asociación de contenidos en carbono y nitrógeno en el endurecimiento por envejecimiento. El Armco 21-12N, con un total de 0,43 % de carbono más nitrógeno, no produce ninguna respuesta significativa al endurecimiento por envejecimiento a 760°C, a pesar de una relación de nitrógeno a carbono de 1,05. El Silchrome-10, con un nivel combinado de carbono y nitrógeno de 0,42 %, exhibe solo una ligera respuesta al endurecimiento por envejecimiento a 760°C. En este caso, la ligera respuesta se atribuye a la baja relación de nitrógeno a carbono de 0,08. El endurecimiento por envejecimiento definido, a 760°C, es exhibido por Armco 21-4N y por los aceros de la invención.

Una comparación de las cargas 8978, 8977, 033040 y 8929, en donde el contenido en carbono es de 0,30 %, 0,32 %, 0,35 % y 0,39 %, respectivamente, muestra que un incremento en el contenido en carbono aumenta la resistencia mecánica a elevada temperatura independientemente de la relación de nitrógeno a carbono, a condición de que la suma total de



nitrógeno más carbono sea de por lo menos 0,60 %. La carga 9016 muestra el efecto beneficioso del tungsteno a la hora de incrementar la resistencia a elevada temperatura.

5 En consecuencia, aunque se prefiere una relación de nitrógeno a carbono de como mínimo 1:1 y una suma total de contenido en carbono más contenido en nitrógeno del orden de 0,60 a 0,90 % aproximadamente, para lograr una mejor combinación de otras propiedades, es necesario un mínimo de 0,35 % de carbono aproximadamente para lograr una resistencia  
10 mecánica óptima a elevadastemperaturas. Tanto la resistencia a la carga máxima de tracción sin deformación permanente como la respuesta al endurecimiento por envejecimiento del acero de la invención, son definitivamente superiores a las que posee el Armco 21-4N, a pesar de que la suma total de carbono más nitrógeno es de 0,94 % en el 21-4N.  
15

La tabla IV muestra una comparación de las propiedades mecánicas de un acero de la invención (carga 033040) con aquellas de Armco 21-4N, a temperaturas que oscilan entre 24 y 871°C. Debe observarse que la superioridad del 21-4N  
20 en cuanto a la resistencia a la tracción final y resistencia al límite elástico de 0,2 % a temperaturas inferiores es superada a 760 y 871°C, en donde el acero de la invención exhibe valores sustancialmente superiores que el 21-4N. El porcentaje de alargamiento y porcentaje de reducción de valores de  
25 área del área del acero de la invención permanecen relativamente constantes a 649, 760 y 871°C, mientras que el 21-4N exhibe un incremento en estos valores, indicando éste comportamiento la inestabilidad metalúrgica a temperatura elevada.



TABLA IV

Propiedades mecánicas

Carga	Tiempo de ensayo, °C	Resistencia a la tracción final, kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia al límite elástico de 0,2% kg/cm <sup>2</sup>	% Alargamiento en 4 x D	% reducción area	Dureza Brinell método de la bola fría
033040 <sup>⊛</sup>	24	10,58	6,79	15,0	11,0	363
21-4N	24	11,56	7,11	8,5	9,8	352
033040 <sup>⊛</sup>	477	7,79	3,94	29,3	34,1	-
21-4N	477	8,33	4,30	18,0	19,2	-
033040 <sup>⊛</sup>	538	6,99	3,61	24,3	28,0	-
21-4N	538	7,14	3,79	16,0	20,0	-
033040 <sup>⊛</sup>	649	6,00	3,11	17,9	24,2	-
21-4N	649	5,95	3,24	15,2	21,8	-
033040 <sup>⊛</sup>	760	4,78	2,95	17,9	25,8	190
21-4N	760	4,24	2,47	19,3	24,6	190
033040 <sup>⊛</sup>	871	3,30	2,26	17,1	24,4	182
21-4N	871	2,57	1,64	29,5	41,2	177

⊛ = Acero de la invención tratado con calor 1190,5°C-1 hora- W.Q + 760°C - 16 horas - A.C.

21-4N tratado con calor 1176,5°C - 1 hora - W.Q + 760°C - 16 horas - A.C.

En la tabla V, se muestran las propiedades mecánicas a temperatura ambiente de aceros representativos de la invención, junto con aquellas de dos aceros similares fuera de la invención (en razón del contenido en manganeso por encima del máximo de 3 %). Debe observarse que la carga 8974, un acero de la invención que contiene molibdeno y columbio, exhibe resistencias a la tracción y al límite elástico relativamente altas en combinación con una buena ductilidad, en comparación



con las cargas 8981 y 8982. Todas las muestras se encontraron en un estado tratado en solución, que comprendía a 1.176,5°C durante 40 minutos, enfriar en agua, calentar a 815°C durante 16 horas y enfriar en agua.

5

TABLA V

Propiedades mecánicas - temperatura ambiente

Carga	Resistencia a la tracción final, kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia al límite elástico de 0,2 % kg/cm <sup>2</sup>	% Alargamiento en 4 x D	% Reducción área
8974*	10,22	5,90	24,0	25,5
8975*	9,87	5,41	26,5	29,0
8976*	9,85	5,35	24,5	31,8
8977*	9,70	5,68	18,0	14,0
8978	10,15	5,61	21,0	22,0
8981	10,41	6,08	12,5	11,0
8982*	10,40	6,26	7,5	6,0
8983*	10,15	5,56	12,0	9,8

\* Aceros de la presente invención

Los ensayos de corrosión por óxido de plomo han sido realizados, resumiéndose sus datos en la tabla VI. Se compararon, con diversos aceros de la técnica anterior, dos ejemplos de acero de la invención (carga 033040 conteniendo 0,29 % de silicio y carga 546035, una carga de horno de arco tratada con sodio, conteniendo 0,20 % de silicio). Debe observarse que si el acero de la invención está limitado a un máximo de aproximadamente 0,2 % de silicio, la resistencia a la pérdida de peso por corrosión con óxido de plomo es comparable a la de la mejor aleación de la técnica anterior (INCO-751), ligeramente superior a Armco 21-4N y marcadamente superior a

15



Armco 21-12N y Silchrome-10. Se obtiene una buena resistencia a la corrosión por óxido de plomo, en el acero de la invención, con un contenido en silicio de 0,45 % o menos, tal y como es evidente por la carga 033040.

5

TABLA VI

Ensayo de corrosión por óxido de plomo

913°C - 1 hora

<u>Carga</u>	<u>Pérdida de peso - g/dm<sup>2</sup>/hora</u>
033040*	25
546035*	18
Armco 21-4N	25
Armco 21-12N	40
Silchrome-10	12
INCO-751	12

\* Aceros de la presente invención

10

El acero de la invención se funde por cualquier proceso convencional y puede ser refundido en procedimientos por vacío, atmosféricos y de protección de escorias. Después de la colada a lingotes o zamarras, el acero se puede trabajar fácilmente con los equipos convencionales para formar planchas, láminas, tiras, barras o varillas. Tales productos

15

pueden ser fabricados fácilmente a artículos de uso final, tales como válvulas y partes de válvulas, debido al nivel de carbono restringido del acero. Por lo tanto, la invención contempla válvulas y partes de válvulas para motores Diesel y de gasolina, fabricadas a partir de un acero inoxidable

20

austenítico que ha sido tratado en solución a 1.149 - 1.190,5°C y enfriado en agua, teniendo las válvulas y partes de válvulas menos de 1 % en volumen de carburos insolubles, excelentes resistencia, dureza y resistencia a la oxidación y sul-



5 furación a temperaturas de 593 a 871°C y buena resistencia  
contra la rotura por corrosión en ambientes halogenados, con-  
sistiendo dicho acero (en porcentaje en peso) en 0,25 a 0,45 %  
de carbono, 0,01 a 2,5 % de manganeso, 21 a 30 % de cromo,  
2 a 10 % de níquel, 0,35 a 0,55 % de nitrógeno, 0,10 % como  
máximo de fósforo, 0,10 % como máximo de azufre, 2 % como  
máximo de silicio y el resto hierro, excepto impurezas inci-  
dentales.

10 Para aquellas aplicaciones en donde las válvulas  
requieren una resistencia al ataque erosivo por compuestos  
de plomo en los gases de escape de motores de gasolina, la com-  
posición anterior deberá ser modificada restringiendo el con-  
tenido de silicio a un máximo de 0,45 % y más preferiblemente  
a un máximo de 0,2 %. Para lograr una resistencia óptima con-  
15 tra la sulfuración, la composición anterior puede incluir  
además hasta 0,75 % de cerio aproximadamente.

20 El acero de la invención exhibe además, una gran uti-  
lidad en forma de barras, varillas y alambres, que han de ser  
sometidas a operaciones de maquinado grande mientras retienen  
aún su buena resistencia, dureza y resistencia a la oxidación  
a temperaturas de hasta 1.093°C, junto con buena resistencia  
contra la rotura por corrosión bajo tensiones. Dicho acero  
preferido consiste, en porcentaje en peso, en 0,25 a 0,45%  
de carbono, 0,01 a 2,5 % de manganeso, 21 a 30 % de cromo,  
25 2 a 10 % de níquel, 0,30 a 0,55 % de nitrógeno, 0,10 % como  
máximo de fósforo, hasta 0,40 % de azufre, 2 % como máximo  
de silicio y el resto hierro excepto impurezas incidentales.  
Para lograr una resistencia mecánica óptima a temperaturas  
elevadas, esta composición debe ser restringida a un máximo  
30 de 0,45 % aproximadamente de silicio y puede contener molib-



deno y/o tungsteno, columbio, o vanadio, en cantidades con-  
las especificadas anteriormente. Dicho acero es adecuado  
para aplicaciones distintas a las válvulas para motores,  
en donde se necesita una temperatura de servicio útil, máxima  
5 del orden de 1.093 a 1.149°C.

El término ("cerio" utilizado anteriormente y en la  
siguientes reivindicaciones, intenta cubrir, cerio, mezclas  
de metales de tierras raras, conteniendo una proporción prin-  
cipal de cerio o mischmetal.

10 En resumen, será evidente que el acero de esta in-  
vención, y los productos fabricados a partir del mismo, poseen  
en combinación, una resistencia, dureza, resistencia a la oxi-  
dación y sulfuración a elevada temperatura excelente, así  
como buena resistencia contra la corrosión por óxido de plo-  
15 mo y buena resistencia a la corrosión bajo tensiones, cuando  
se encuentra en un estado tratado en solución. Más especifi-  
camente, los aceros preferidos de la invención exhiben una  
pérdida de peso, en gramos por  $dm^2$ , no superior a 0,4 a  
815°C mediante el ensayo de oxidación con aire, de 100 horas,  
20 anteriormente descrito, y no superior a 0,4 por el ensayo de  
sulfuración 90-10 antes descrito. Estos aceros exhiben ade-  
más valores de alargamiento bajo tensión para un estirado  
del 1 % en 100 horas a 815°C, superiores a 665  $kg/cm^2$ . Los  
aceros más preferidos de la invención exhiben una pérdida  
25 de peso no superior a 0,2 a 815°C (no superior a 0,5 a 871°C)  
mediante el ensayo de oxidación con aire de 100 horas, no  
superior a 0,2 mediante el ensayo de sulfuración 90-10 y un  
alargamiento bajo tensión de como mínimo 770  $kg/cm^2$ .

30 Cuando se restringe a un máximo de 0,45 % de silicio,  
los aceros preferidos de la invención exhiben una pérdida de



peso no superior a unos 30 g/dm<sup>2</sup> por hora cuando se someten al ensayo de corrosión con óxido de plomo a 913°C.

En todo aquellos conocido por la entidad solicitante, ninguna aleación de la técnica anterior satisface las necesidades anteriores. Además, las propiedades se consiguen en un acero que es competitivo en coste de fabricación con los materiales de la técnica anterior más baratos adecuados para válvulas y partes de válvulas de motores Diesel de ligero rendimiento.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el nº 496.583 de 12 de agosto de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PERFECCIONAMIENTOS EN LA PRODUCCION DE UN ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Perfeccionamientos en la producción de un acero inoxidable austenítico, dotado de buena resistencia, dureza y resistencia a la oxidación y sulfuración a temperaturas de 595 a 870°C y mayores, caracterizados porque se alea, en porcentaje en peso, de 0,20 a 0,50 % de carbono, de 0,01 a 3 % de manganeso, de 18 a 35 % de cromo, de 0,01 a 15 % de





niquel, de 0,30 a 1 % de nitrógeno, 0,10 % como máximo de fósforo, 0,40 % como máximo de azufre, 2 % como máximo de silicio y el resto hierro, excepto impurezas incidentales.

5 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque se alea también hasta 0,75 % de cerio.

3.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque la relación en peso de nitrógeno a carbono es de al menos 1:1 aproximadamente.

10 4.- Perfeccionamientos en la producción de un acero inoxidable austenítico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 NOV. 1975

15

ARMCO STEEL CORPORATION.

L. GONZALEZ ACEBO Y COMPET  
S. p. Elmerdel L. Guein Ferrolandia

