

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



455.347

10 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	455.347	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	26-1-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76 02853	28 de enero de 1.976	Francia.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C21C/C22C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para la obtencion de aceros al boro.-		
71 SOLICITANTE (ES)		
Ugine-Aciers.-		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
10, rue du Général Foy, 75361 PARIS Cédex 08, Francia.-		
72 INVENTOR (ES)		
Daniel Thivellier, Ing.; Daniel Rousseau, Ing; Roland Tricot, Ing.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don Jaime Gómez-Acebo y Modet.-		

5. La presente invención que resulta de los trabajos de los señores Daniel TRIVELLIER, Daniel ROUSSEAU y Roland TRICOT se refiere a nuevos aceros que tienen características mejoradas de templabilidad y de tenacidad. Estos aceros se aplican a todo tipo de utilización y, más particularmente, en los campos que se refieren a los aceros de construcción, de tratamiento y de cementación.

Estos aceros se caracterizan por adiciones controladas de B, Al y N.

10. La invención se refiere también a un nuevo método para la preparación de aceros al boro que permite conferir a estos aceros simultáneamente características mejoradas de templabilidad y de tenacidad merced a adiciones controladas de B, Al y N.

15. La invención se refiere igualmente a las piezas mecánicas que presentan una gran dureza y una gran tenacidad realizadas por medio de aceros que comprenden adiciones controladas de B, Al y N.

20. La influencia del boro sobre las características mecánicas de los aceros se conoce desde hace largo tiempo. Tan es así que en 1.921, la patente U.S. 1.159.388 muestra la adición de pequeñas cantidades de boro para mejorar la templabilidad del acero. Desde esa fecha, un número considerable de estudios han sido publicados y han dado informaciones a menudo contradictorias respecto a las cantidades de boro que conviene introducir en los aceros, condiciones en la que esta introducción debe ser realizada, y su efecto sobre las propiedades de estos aceros.

25. Sin embargo existe un conjunto de resultados que
30. ponen de manifiesto la acción de algunas decenas de ppm de

5. boro sobre la templabilidad de los aceros y se puede citar, entre los trabajos que ponen a punto esta cuestión, el de R. SHERER y K. BUNGARDT (Revista de Metalurgia L nº 2 - 1953 pp 73-74), relativo a la templabilidad de los aceros de cementación y de tratamiento al boro. Este trabajo pone de manifiesto que cantidades de boro del orden de 30 a 40 ppm permiten o bien aumentar de forma sensible la templabilidad de los aceros en cuestión o bien mantener su templabilidad reduciendo sus proporciones en elementos de adición. La existencia de interacciones entre el boro y el nitrógeno presente en el acero ha sido señalada por diferentes autores, tales como, por ejemplo, T.G. DIGGES y F.M. REINHART (Trans. ASM-1948-40 pp 1124-1145).
- 10.

15. Estos autores ponen de manifiesto que en los aceros de gran proporción en nitrógeno, el efecto de las adiciones de boro es de algún modo neutralizado por este elemento. Lo explican por una reacción entre el boro y el nitrógeno que da un compuesto insoluble en el ácido sulfúrico 1/1, sin efecto sobre la templabilidad. Para evitar esta acción desfavorable del nitrógeno, sus ensayos ponen de manifiesto que se le puede fijar por titanio o circonio que tienen, para este elemento, una afinidad superior a la del boro. Este resultado puede obtenerse introduciendo el boro en el acero en forma de aleaciones complejas que contienen, en general, varios elementos fuertemente reductores, tales como Mn, Si, Al, Ti y Zr.
20. Estos elementos que protegen el boro contra la oxidación y la nitruración, su acción sobre la aptitud al temple del acero alcanza entonces el máximo de eficacia.
- 25.

30. La solicitud de patente holandesa NL. 130.179, depositada el 20 de Marzo de 1963 (solicitud de prioridad

- ST 18.989 del 21 de Marzo de 1.962 en la República Federal de Alemania) se refiere a aceros que contienen a la vez boro y nitrógeno en los que, según la invención, la formación de nitruro de boro permite mejorar la tenacidad. Siempre según
5. la invención, es posible, en estos aceros, ajustando las proporciones en boro y en nitrógeno libre, tener, por una parte, boro en forma de BN insoluble que aumenta la tenacidad y, por otra, un exceso de boro denominado boro disuelto que aumenta la templabilidad.
10. De los ejemplos se pone de manifiesto que la cantidad de nitrógeno, denominada libre, se calcula deduciendo del nitrógeno total la cantidad de nitrógeno que está ligada al aluminio presente en el metal líquido en forma de nitruro.
15. En esta patente de adición se reivindica, 0,0001 a 0,03 % de boro en una masa fundida de acero calmo que contiene todavía 0,001 a 0,03% de nitrógeno libre.
- Mucho más reciente, el problema de la proporción óptima en boro, soluble, solo activo para aumentar la templabilidad de los aceros, ha sido examinado por Ryuichi HABU et coll. (Tetsu to Hagané Septiembre 1974 - 60 nº 10p. 1470-1482) en el caso de los aceros débilmente aleados que contienen aluminio. Los cálculos de estos investigadores, confirmados por sus experiencias, tienden a mostrar que el boro reduce el
20. nitruro de aluminio, incluso en presencia de un gran exceso de aluminio para formar nitruro de boro. Mientras la totalidad del nitruro de aluminio no haya sido reducida por el boro, no existe, según los autores, en estado disuelto, mas que
25. una pequeña cantidad de boro, y es el boro soluble el que está
30. presente a proporciones que no sobrepasan practicamente de

5. 6 a 7 ppm, mientras haya nitrógeno disponible. Para estos autores, no hay por tanto nitrógeno libre y el nitruro de aluminio cumple una misión de tampón; es únicamente cuando este nitruro ha sido totalmente reducido por el boro cuando la cantidad de boro soluble puede aumentarse y sobrepasar la decena de ppm. Siempre según estos autores, la proporción óptima en boro soluble, para favorecer el templado, es de 3 a 5 ppm. y, para alcanzar estos niveles, es preciso una gran proporción en Al del orden de 0,06 al 0,08%, en presencia de proporciones en N_2 comprendidas entre 0,004 y 0,012%. En la práctica, según los mismos autores, bastará introducir una decena de ppm de boro en dicho acero para conseguir automáticamente de 3 a 5 ppm de boro soluble. Cantidades de boro total mayores son posible sin ningún inconveniente en tanto quede nitruro de aluminio en exceso.
- 10.
- 15.

Estos últimos resultados están en contradicción con lo esencial de la información de la patente NL. 130.179 según la cual solo el nitrógeno libre, es decir el que no ha sido ligado al aluminio, está disponible para formar nitruro de boro.

- 20.
- 25.
- 30.
- Otros autores: H. TREPPSCHUH et coll (Stahl und Eisen 2 Noviembre 1967 vol. 87 nº 22 p. 1355 - 1368) estiman que, en estado líquido, el boro fija el nitrógeno contenido en el acero, incluso en presencia de un exceso de aluminio. Si, por tanto, se desea tener boro soluble, es preciso utilizar adiciones de elementos denitrurizantes eficaces tales como el titanio y el circonio. Sin embargo, según los mismos autores, a temperatura más baja en el metal sólido, la afinidad de Al para el nitrógeno resulta superior a la del boro y puede haber reversión y reducción por el

5. aluminio de una parte del nitruro de boro. Los resultados presentados por los autores ponen de manifiesto que, para conseguir un poco menos de 10 ppm de boro en solución sólida, en presencia de nitrógeno y en ausencia de denitrurantes, es preciso una adición de aluminio en el acero de 1,2 kg/tonelada, es decir, 0,12%, cantidad bastante superior a la práctica corriente.

10. Ante estos resultados contradictorios, el experto no llega a conseguir una información que le permita prever el efecto de las adiciones de boro y ajustar éstas en función de un resultado a conseguir. Esto explica los fracasos con los que se ha tropezado en la utilización del boro en los aceros, la relativa mediocridad y la dispersión de los resultados conseguidos con, consecuentemente, una falta de confianza de los utilizadores en estos rasgos o matices de aceros. En efecto, los esfuerzos de promoción de matices de aceros que contienen menos
15. elementos de adición costosos y raros tales como Cr, Ni, Mo etc... y que presentan una buena templabilidad merced a la adición de boro, han sido comprometidos por la gran irregularidad de los resultados obtenidos.

20. En el caso, por ejemplo, de los aceros cementados, utilizados en la industria del automóvil, esta irregularidad se ha traducido ya sea por deformaciones de piezas de dureza demasiado débil o bien por fisuraciones intergranulares debidas a compuestos frágiles ricos en boro.

25. Los inventores han descubierto, de forma totalmente imprevista, nuevos aceros al boro que son posibles de preparar con una gran seguridad y una gran reproductibilidad y que presentan características totalmente definidas de antemano, combinando una mejor templabilidad y una tenacidad considerablemente
30. acrecentada.

Estos aceros se caracterizan no solo por sus proporciones en boro total, sino todavía por la presencia simultánea, a niveles óptimos de boro eficaz para la templabilidad y de boro eficaz para la tenacidad.

5. Son aceros de todos tipos, tales como aceros de construcción, aceros de cementación, aceros de tratamiento en los que se obtienen características mejoradas de forma controlada y reproducible de templabilidad y de tenacidad.

10. Estos nuevos aceros pueden ser productos industrialmente de forma más económica que los aceros a grandes proporciones en elementos de adición costosos que pueden sustituir merced a rendimientos al menos igual desde el punto de vista de dureza y límite elástico y, en general, superiores desde el punto de vista de tenacidad. La elaboración de estos aceros presenta igualmente la ventaja de una realización simple que no necesita tratamientos costosos por agentes reforzadores especiales tales como titanio o circonio.

15. Los inventores han estimado, en primer lugar, que las contradicciones observadas en los trabajos anteriores podían explicarse, en parte, por la utilización de métodos de análisis imprecisos, o sistemáticamente falseados por muestreos defectuosos.

20. Es conocido, en efecto, que la dosis precisa de proporciones del orden de magnitud de la parte por millón presenta grandes dificultades que los laboratorios de aceros no tienen la costumbre de resolver. Asimismo, los inventores han pensado que los datos de la termodinámica eran insuficientes para prever las reacciones posibles entre elementos susceptibles de interacción tales como el boro, aluminio y nitrógeno.

25. A partir de estas hipótesis de trabajo, han tenido la

30.

5. idea simple pero inesperada que debía ser posible descubrir una relación entre las proporciones en aluminio, en nitrógeno y en boro que explicará, en una gran medida, los fenómenos comprobados y, sobre todo que permitiera prever las características de los aceros en función de éstos tres elementos y, a partir de ello, poner a punto nuevos aceros de características mejoradas.

10. Los ensayos efectuados ha justificado totalmente esta idea de partida y han permitido establecer una relación que, cuando es satisfecha, conduce a la obtención de un efecto óptimo del boro en lo que respecta a la vez a la templabilidad y la tenacidad. Se trata de una relación lineal muy simple entre las proporciones en boro total Bt, en nitrógeno y en aluminio expresadas en ppm, que se encuentran en el acero.

Esta relación es la siguiente:

15. (1) $10 N - 17Bt - Al = - 300 \pm 200$

Se debe, además, tener:

(4) $200 < Al < 800$

(5) $30 < Bt < 100$

(6) $40 < N < 220$

20. Como lo ponen de manifiesto los ejemplos, estas relaciones son válidas más que si algunas condiciones experimentales son reunidas. En primer lugar, N, Bt y Al son respectivamente las proporciones expresadas en parte por millón de nitrógeno total, de boro total y de aluminio total. Se entiende por aluminio total el que está presente en el acero en estado disuelto o combinado. Una fracción se encuentra en forma de inclusiones de alúmina que no han tenido tiempo de decantar. El aluminio así fijado no tiene ya acción sobre el equilibrio boro nitrógeno. La experiencia muestra que se trata de una causa de error que puede ser despreciada en la exploración de la relación anterior, a

25.

30.

condición de que las tomas para análisis sean efectuadas o bien sobre el metal solidificado después del moldeo, o bien sobre el metal líquido al final del periodo de decantación justo antes del moldeo. En la práctica, la cantidad de aluminio así fijada en forma de alúmina es del orden de 10 a 30 ppm.

5.

Por lo demás, los ensayos han puesto de manifiesto que el aluminio podía ser sustituido, al menos parcialmente, por vanadio, niobio o tántalo que cumplen una misión similar frente al nitrógeno y el boro. Esta sustitución debe ser efectuada en la relación de los pesos atómicos de estos diferentes elementos.

10.

Así resulta que, si se expresa las proporciones en aluminio, vanadio, niobio y tántalo en ppm, se puede definir una suma equivalente al aluminio, S_o , expresada en ppm, tal como:

15.

$$(2) S_o = Al + \frac{V}{1,9} + \frac{Nb}{3,4} + \frac{Ta}{6,7}$$

Este valor S_o puede ser por tanto sustituido a la proporción en aluminio expresada en ppm en la relación que ha sido definida más arriba que se escribe entonces:

20.

(3) $10 N - 17 Bt - S_o = -300 \pm 200$
Se observa que si $V = 0$, $Nb = 0$ y $Ta = 0$, simultáneamente se tiene entonces $S_o = Al$ y se es llevado a la relación inicial. Esta relación (3) es por tanto la forma generalizada de la relación (1).

25.

De igual modo que anteriormente, los tres umbrales de proporciones deben realizarse:

$$(7) 200 < S_o < 800$$

$$(5) 30 < Bt < 100$$

$$(6) 40 < N < 220$$

30.

Aunque el valor máximo de Al sea de 800 ppm, bastan, a menudo, introducir en los aceros según la invención proporcio-

nes en Al que no sobrepasan de 400 ppm; lo mismo ocurre para el valor de So que no sobrepasa, a menudo, de 400 ppm.

5. Para el nitrógeno, las cantidades que podrían ser eventualmente fijadas por denitrurantes muy potentes tales como titanio o circonio no son tomadas en cuenta en la relación. En el caso en que se estuviera obligado a utilizar tales adiciones, sería preciso por tanto, para la aplicación de la relación anterior, deducir el nitrógeno que estaría fijado por estos elementos en forma de nitruros estables.

10. A menudo, no es necesario, para la realización del procedimiento según la invención, modificar la proporción en nitrógeno presente en el baño de acero que se encuentra naturalmente en un umbral del orden de 40 a 100 ppm.

15. Sin embargo, en el caso de las elaboraciones en horno de acero básico, ocurre que la proporción en nitrógeno es superior al valor deseado para la realización del procedimiento según la invención. Se puede entonces disminuir esta proporción por degasificado en vacío, por ejemplo, o bien, lo que no está exento de inconveniente, por adiciones cuidadosamente ajusta-

20. das de elementos denitrurantes, tales como titanio o circonio, en general en forma de ferro-aleaciones. Un aumento de proporción en nitrógeno puede obtenerse, por el contrario, por diversos métodos: burbujeo de N_2 , introducción de una ferro-aleación nitrurada, cianamida calcica etc. Aunque la proporción en nitrógeno de los aceros según la invención pueda alcanzar hasta 220 ppm, esta proporción está limitada, a menudo, a valores inferiores a 150 ppm.

30. Se entiende por boro total Bt, que está efectivamente presente en el metal líquido. El método de análisis que se describe más tarde permite determinarlo. Es preciso sin embargo

saber que en este boro total así dosificado puede existir pequeñas cantidades en forma de óxido de boro si este elemento ha sido introducido sin precauciones y si el baño metálico no ha sido correctamente desoxidado previamente. Este óxido no tiene efecto tanto en la templabilidad como en la tenacidad del acero. Si se ha tomado la precaución de introducir aluminio en las condiciones que han sido precisadas, antes de introducir el boro, la experiencia pone de manifiesto que las cantidades de boro susceptibles de ser oxidadas en el baño metálico son despreciables y no ocasionan incertidumbres en la explotación de la relación entre el boro, nitrógeno y aluminio. El boro puede ser introducido en el baño de acero líquido en forma de ferroboro, en el horno o en la cuchara o crisol de colada o, eventualmente, durante el degasificado o incluso, finalmente, en la lingotera.

Salvo casos particulares, es preciso evitar introducir el boro por medio de mezclas denominadas reforzadoras que tienen como finalidad desoxidar y desnitrurar el baño. Estas mezclas comprenden desoxidantes y denitrurantes que tendrán, en general, como efecto eliminar el nitrógeno y, si contienen aluminio, aumentar todavía la proporción en este elemento, lo que podrá impedir satisfacer la relación dada más arriba, salvo que se hagan nuevas adiciones de nitrógeno. Conviene hacer notar que, en la mayoría de los casos, la proporción en boro de los aceros según la invención es sensiblemente inferior a 100 ppm y no sobrepasa apenas las 60 ppm.

Aunque las bases teóricas de la invención no estén todavía perfectamente delucidadas, los estudios analíticos profundos que han sido hechos han mostrado que, realizando aceros conforme a la invención, es decir ajustando al final

- de la elaboración del acero, en las condiciones precisadas más arriba, las proporciones en boro, nitrógeno y aluminio, de modo a satisfacer la relación 1 o la relación generalizada 3 y respetando los umbrales de proporción 5 y 6 así como 4 ó 7 dados más arriba, se obtiene en este acero una proporción en boro soluble de 15 a 50 ppm e igualmente 15 a 50 ppm de boro insoluble. El boro soluble, tal como se define en este procedimiento, es el que es dosificado por el siguiente método: ataque en un receptáculo de 100 ml de 100 mg de acero para las proporciones en B superiores a 50 ppm y de 250 mg para las proporciones inferiores, por una mezcla de 20 ml de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}_7$ + 10 ml de $\text{PO}_4\text{H}_3\text{9N}$ al baño maria hirviente. Cuando el ataque parece detenerse, se sumerge 15 minutos, se enfría, se añaden 5 ml de H_2O_2 a 55 volúmenes, se expulsa el exceso manteniendo 10 minutos al baño maria hirviente, se deja enfriar y se ajusta a 50 ml en matraz calibrado. El boro presente en la solución es dosificado, según un método conocido del experto, tal como absorción luminosa a 6500 \AA del complejo triple boro fluoruro de metileno extraído por dicloroetano.
20. La proporción en boro total Bt que, en un acero conforme a la invención, debe satisfacer a la vez las relaciones 1 ó 3 así como 5 dadas más arriba, es dosificada después de la puesta en solución completa de la muestra.
25. El método de dosificación consiste en un ataque sulfúrico de humos blancos. Los vapores procedentes del ataque son recogidos después de la condensación y reunidos a la solución de ataque inicial. El boro es a continuación dosificado en la solución por un método comparable al descrito más arriba. Por definición, la proporción en boro insoluble al descrito más arriba.
30. Por definición, la proporción en boro insoluble es la

diferencia entre las proporciones en boro total y en boro soluble determinadas de la forma que acaba de describirse.

5. Los ejemplos no limitativos siguientes describen un cierto número de casos de realización del procedimiento según la invención. Este procedimiento se aplica en realidad a los aceros elaborados por cualquier método, dado que el procedimiento según la invención consiste en una regulación de un cierto número de parámetros de composición del acero, que debe efectuarse al final de la elaboración en el propio horno, o eventualmente, en el crisol de colada.
- 10.

EJEMPLOS

15. Ejemplo 1.- Se ha elaborado cuatro coladas referenciadas 1A, 1B, 1C, y 1D. Las tres coladas 1A, 1C y 1D eran conforme a la norma AFNOR 19 NCDB 2 que se refiere a un acero al níquel, cromo molibdeno que comprende una adición de boro de 8 a 50 ppm, aproximadamente. La colada 1B era conforme a la norma AFNOR 20 NCD 2 que se refiere a un acero sin boro cuyos umbrales de composición para los otros elementos de adición son idénticos a los del acero 19 NCDB 2. Las condiciones operatorias han sido las siguientes:
- 20.

Colada 1A.- El acero tipo 19 NCDB 2 ha sido elaborado en el horno de arco básico de forma conocida. A continuación, el metal ha sido batido en el crisol de colada con una escoria que contiene aproximadamente 50% de CaO y 50% de Al_2O_3 .

25. El Al ha sido añadido en forma de Fe Al en el chorro de basculaje y el B ha sido añadido en forma de ferroboro. El metal ha sido a continuación degasificado en vacío. Después de la colada en lingoteras, laminado en lingotes rectangulares y forjado en pequeños perfiles, han sido tomadas unas muestras
30. para análisis químicos y medidas de las características mecáni-

cas.

La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

5.	C	0,24	Mo	0,20	N ₂	0,0080
	Si	0,31	S	0,030	B total	0,0050
	Mn	0,84	P	0,020	B soluble	0,0025
	Ni	0,70	Al	0,030	B insoluble	0,0025
	Cr	0,67	O ₂	0,0025		

10. Este acero es conforme a la invención: las proporciones en N₂, B total y Al verifican la relación 1 y los umbrales de composición 4, 5 y 6. Las proporciones en B soluble y B insoluble encontradas corresponden al resultado que era considerado.

15. Colada 1B. El acero de tipo 20 NCD 2 ha sido elaborado en horno de arco básico de forma conocida. A continuación, el metal ha sido batido con una escoria al 50% de CaO y 50% de Al₂O₃. El Al ha sido añadido en forma de FeAl en el chorro de basculaje. No ha habido adición de B. El metal a continuación ha sido degasificado en vacío. Después de la colada en lingoteras, laminado en lingotes rectangulares y forjado en pequeños perfiles, han sido tomadas unas muestras para análisis químicos y medidas de las características mecánicas.

20. La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

25.	C	0,22	Cr	0,55	Al	0,034
	Si	0,31	Mo	0,25	O ₂	0,0025
	Mn	0,77	S	0,030	N ₂	0,0090
	Ni	0,63	P	0,011	B	0

30. Este acero no es por tanto conforme a la invención puesto que no contiene B.

5. Colada 1C. El acero de tipo 19 NCDB 2 ha sido elaborado en el horno de arco básico de forma conocida. El metal no ha sido batido. El Al ha sido añadido en forma de FeAl en el chorro de basculado. El metal ha sido a continuación degasificado en vacío. El B ha sido añadido en lingoteras en forma de una aleación de tipo granal, que contiene Ti, Zr, Al. Después de la colada en lingoteras, laminado en lingotes rectangulares y forjados en pequeños perfiles, han sido tomadas unas muestras para análisis químicos y medidas de las características mecánicas.
- 10.

La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

C	0,20	Mo	0,19	N ₂	0,0125
Si	0,42	S	0,039	Ti	0,065
15. Mn	0,71	P	0,012	B total	0,0065
Ni	0,54	Al	0,040	B soluble	0,0060
Cr	0,58	O ₂	0,0025	B insoluble	0,0005

20. Este acero tampoco está conforme a la invención puesto que el titanio presente fija el nitrógeno en forma de TiN. Como hay un exceso de titanio con respecto a la estequiometría, no queda ya nitrógeno disponible para interactuar con el boro y el aluminio.

25. Colada 1D. El acero tipo 19 NCDB 2 ha sido elaborado en horno de arco básico de forma conocida. A continuación, el metal ha sido batido con una escoria al 50% de CaO y 50% de Al₂O₃. El Al ha sido añadido en forma de FeAl en el chorro de basculaje y el B ha sido añadido en forma de ferroboro. El metal no ha sido degasificado. Después de la colada en lingotera, laminado en lingotes rectangulares y forjado en pequeños perfiles, han sido tomadas muestras para análisis químicos y medi-
- 30.

das de las características mecánicas.

La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

5.	C	0,21	Mo	0,20	N ₂	0,0135
	Si	0,26	S	0,010	B total	0,0055
	Mn	0,85	P	0,010	B soluble	0,0012
	Ni	0,58	Al	0,027	B insoluble	0,0043
	Cr	0,57	O ₂	0,0035		

10. Este acero tampoco está conforme a la invención puesto que no satisface la relación 1.

15. La templabilidad de los aceros correspondientes a estas cuatro coladas ha sido evaluada de forma clásica por el trazado de las curvas JOMINY. Las curvas están representadas con trazo lleno en la figura única con, en basicas, las distancias en mm y, en ordenadas, las durezas expresadas en unidades ROCKWELL C.

20. En la misma figura, se ha llevado con trazos interrumpidos la curva de templabilidad de un acero clásico sin boro de proporción en níquel aproximadamente seis veces más elevada, acero conforme a la norma AFNOR 18 NC 13, para el que la proporción en níquel era de 3,25%.

25. La curva 1 corresponde al acero que procede de la colada 1A, solo conforme a la invención, que presenta la templabilidad más elevada, superior incluso a la del acero tipo 18 NC 13 cuya gran proporción en níquel aumenta de forma importante el precio de costo. Los resultados más mediocres son los obtenidos con los aceros de las coladas IB (curva 2) y 1D (curva 4). Esto es lógico puesto que la colada IB está exenta de boro y la colada 1D, aunque tenga una proporción en boro del mismo orden de magnitud que la de las coladas 1A y 1C tiene

30.

5. una proporción demasiado pequeña en boro soluble solo eficaz para la templabilidad. La colada 1C (curva 3) que presenta una mayor proporción en boro soluble tiene sin embargo una templabilidad un poco inferior a la de la colada 1A. Esto se explica puesto que parece que el efecto del boro soluble pase por un óptimo hacia 20 a 30 ppm.

10. La tenacidad de estos mismos aceros ha sido evaluada por medida del esfuerzo de fisuración de probetas cementadas y templadas. El tipo de ensayo efectuado es el que se describe en el artículo de H. BRUGGER Y G. KRAUS: Arch. Eisenhüttenw., 32 nº 8 (1.961), 529.

15. El cuadro siguiente da, por una parte, los valores de los esfuerzos de trituración en KN así determinados y, por otra, parte las dimensiones de los granos según la escala ASTM medidas en muestras de las mismas coladas después de un ensayo Mac Quaid que comprende un tratamiento de cementación de 10 horas a 925°C.

TABLA I

20. Nº de la colada	Tipo del acero (AFNOR)	Esfuerzo de fisuración en K N	Grosos del grano después del ensayo Mc Quaid - escala ASTM.
	1 A 19 NCDB 2	61	6 - 8
	1 B 20 NCD 2	47	7 - 8
	1 C 19 NCDB 2	56	4 - 6
25.	1 D 19 NCDB 2 18 NC 13	52 60	6 - 8 7 - 8

30. Se ve que el acero según la invención que corresponde a la colada 1A presenta la tenacidad máxima prácticamente igual

a la del acero fuertemente aleado 18 NC 13 que puede por tanto reemplazar en este tipo de aplicación, lo que ocasiona una economía muy apreciable.

5. Las otras tres coladas, no conforme a la invención, tienen tenacidades inferiores ya sea por falta de templabilidad debida a la ausencia de boro, este es el caso de las coladas 1B sin boro y 1D con boro soluble demasiado débil, o bien, a pesar de una templabilidad suficiente a una proporción en boro insoluble demasiado pequeña, este es el caso de la colada
10. 1C. En esta última, se observa, además la existencia de un grano grueso después del ensayo Mc Quaid. Este mal control del grano, a pesar de una proporción normal en aluminio, es una competencia del atrapamiento del nitrógeno por el titanio.

15. Una quinta colada 1E ha sido realizada. Este acero del mismo tipo que el de las coladas 1A, 1C y 1D ha sido elaborado de la misma forma que la colada 1A.

La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

	C	0,20	Mo	0,21	B total	0,0028
20.	Si	0,23	S	0,036	B soluble	0,0011
	Mn	0,91	P	0,009	B insoluble	0,0017
	Ni	0,61	Al	0,035		
	Cr	0,55	N ₂	0,0100		

25. Este acero no está conforme a la invención puesto que sus proporciones en Al, B total y N₂ no verifican la relación 1.

Los ensayos han puesto de manifiesto que la templabilidad era similar a la de la colada de igual matiz sin B (ejemplo 1B). Además, su tenacidad es insuficiente.

30. Ejemplo 2.- Se ha elaborado un acero tipo 18 MCDB 6

(designación AFNOR) del mismo modo que la colada del ejemplo 1A.

Su composición química ponderal (en %) es la siguiente:

5.	C	0,19	Mo	0,20	N ₂	0,0115
	Si	0,36	S	0,007	B total	0,0070
	Mn	1,39	P	0,013	B soluble	0,0025
	Ni	0,28	Al	0,030	B insoluble	0,0045
	Cr	1,03	O ₂	0,0030		

10. Este acero si está conforme a la invención: las proporciones en N₂, boro total y Al verifican perfectamente la relación 1 y los umbrales de composición 4, 5 y 6.

15. Se ha comprobado este acero a un acero de igual matiz sin boro elaborado en condiciones similares. Los matices de templabilidad Jominy y las medidas de tenacidad han sido hechas en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, para el matiz que comprende boro.

20. El matiz con boro presentaba una dureza J 40 (medida en probeta Jominy a 40 mm de la porción extrema templada) superior de 15 unidades RC al matiz sin boro. Asimismo la tenacidad del matiz con boro era superior de 7 KN a la del matiz sin boro.

25. Ejemplo 3.- Se ha elaborado dos coladas referenciadas 3A y 3B, de acero de tipo 16 MCB 5 en horno de arco básico de forma conocida:

30. Colada 3A. El metal ha sido batido con una escoria al 50% de CaO y 50% de Al₂O₃. El Al ha sido añadido en forma de FeAl en el chorro de basculaje y el B ha sido añadido en forma de ferroboro en lingoteras. El metal no ha sido degasificado. Después de la colada en lingoteras, laminado en lingotes rectangulares y for-

jado en pequeños perfiles, han sido tomadas unas muestras para análisis químicos y medidas de las características mecánicas.

La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

te:

5.	C	0,17	Mo	0,03	N ₂	0,0130
	Si	0,24	S	0,0035	B total	0,0090
	Mn	1,25	P	0,016	B soluble	0,0025
	Ni	0,29	Al	0,020	B insoluble	0,0065
	Cr	0,93	O ₂	0,0040		

10. Este acero si está conforme a la invención: las proporciones en N₂, B total y Al verifican la relación 1 y los umbrales de proporción 4, 5 y 6. Las proporciones en B solubles y B insolubles se encuentran en los límites previstos.

Sin embargo se comprueba que la proporción en Al corresponde

15. al mínimo aceptable.

Se ha comparado este acero a un acero de igual matiz sin boro elaborado en condiciones similares. El matiz con boro tenía una dureza J 20 (medida sobre probeta Jominy a 20 mm de la porción extrema templada) superior de 12 unidades Rc al matiz sin boro. La tenacidad del matiz con boro era superior a 5 KN a la del matiz sin boro.

20. Colada 3B. El metal ha sido tratado del mismo modo que para la colada 3^A, a excepción de que el Al no ha sido añadido en forma de FeAl, sino Al puro.

25. La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

te:

	C	0,16	Cr	1,06	Al	0,105
	Si	0,29	Mo	0,02	N ₂	0,0155
	Mn	1,30	S	0,029	B total	0,050
30.	Ni	0,12	P	0,023		

Las proporciones en Al, B total y N₂ verifican perfectamente la relación 1 pero la proporción en Al es superior al umbral de proporción 4. Aunque la templabilidad y la tenacidad sean satisfechas, se observa un grano mal controlado: 2 a 6 ASTM después del ensayo Mac Quaid.

5.

Ejemplo 4.- Se ha elaborado un acero de tipo 20 MB 5 (Norma AFNOR) en horno de arco básico de forma conocida. A continuación, el metal ha sido batido con una escoria al 50% de CaO y 50% de Al₂O₃. El metal ha sido degasificado a continuación en vacío. El Al y el B han sido añadidos en vacío, en forma de Al puro y FeB. Después de la colada en lingoteras, laminado en lingotes rectangulares y forjado en pequeños perfiles, unas muestras han sido tomadas para análisis químicos y medidas de las características mecánicas.

10.

15. La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

C	0,19	Cr	0,15	Al	0,027
Si	0,18	Mo	0,03	N ₂	0,0075
Mn	1,19	S	0,009	B total	0,0040
Ni	0,15	P	0,008		

20.

Este acero está conforme a la invención: las proporciones en N₂, B total y Al verifican perfectamente la relación 1 y los umbrales 4, 5 y 6. La templabilidad de este acero está conforme a la prescrita por la norma AFNOR nº NF A 35-551. La tenacidad (medida en probeta templada) es excelente (KCU= 150 J/cm² a la temperatura ambiente) superior al mínimo prescrito por la norma (90 J/cm²).

25.

Ejemplo 5.- Se ha elaborado un acero del tipo 21 B 3 (Norma AFNOR) del mismo modo que el acero del ejemplo nº 4.

30.

La composición química ponderal (en %) es la siguiente-

te:

C	0,22	Cr	0,09	Al	0,033
Si	0,22	Mo	0,02	N ₂	0,0070
Mn	0,82	S	0,0011		
Ni	0,19	P	0,008	B total	0,0035

5.

Este acero está conforme a la invención: las proporciones en N₂, B total y Al verifican perfectamente la relación 1 y los umbrales. La templabilidad de este acero está conforme a la prescrita por la norma AFNOR Nº NF A 35-551. La tenacidad es buena (KCU = 140 J/cm², a la temperatura ambiente), superior al mínimo prescrito por la norma (100 J/cm²).

10.

Ejemplo 6.- Tres coladas de acero tipo 16 NCDB 2 (Nor-

ma AFNOR) han sido elaboradas en horno de alta frecuencia de forma conocida. El metal no ha sido batido. Ha sido degasificado en vacío. El Al y el B han sido añadidos en vacío, en forma de Al puro y Fe^D. Después de la colada en lingoteras, laminado en lingotes rectangulares y forjado en pequeños perfiles, han sido tomadas unas muestras para análisis químicos y medidas de las características mecánicas. Estas coladas están referenciadas con 6A, 6B y 6C.

15.

20.

Colada 6A.- La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

C	0,16	Mo	0,22	N ₂	0,0130
Si	0,30	S	0,013	B total	0,0045
Mn	0,42	P	0,008	B soluble	0,0025
Ni	0,60	Al	0,075	B insoluble	0,0020
Cr	0,77	O ₂	0,0007		

25.

30.

Este acero está conforme a la invención: las proporciones en N₂, Btotal y Al verifican perfectamente la relación 1 y los umbrales de proporciones 4, 5 y 6. Las proporciones en B

5. soluble y B insoluble están también conformes a la descripción de la invención. Se ha comparado este acero a un acero de igual matiz sin boro elaborado en condiciones similares. El matiz con boro tiene una dureza J 20 superior en 10 unidades RC al matiz sin boro. La tenacidad es mejor que la del mismo matiz sin boro: la temperatura de transmisión al ensayo KCV es de 70°C más baja. El grano es perfectamente controlado: 6-8 ASTM después del ensayo Mac Quaid.

10. Colada 6B. - La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

C	0,12	Mo	0,22	N ₂	0,0065
Si	0,30	S	0,015	B total	0,0045
Mn	0,55	P	0,011	B soluble	0,0025
Ni	0,61	Al	0,010	B insoluble	0,0020
15. Cr	0,75	O ₂	0,0020		

Este acero no está conforme a la invención puesto que si las proporciones en Al, B total y N₂ verifican perfectamente la relación 1, la proporción en Al es demasiado pequeña y se encuentra fuera del umbral de proporción 4.

20. La templabilidad y la tenacidad son similares a las del acero de la colada 6A pero la proporción en Al es demasiado pequeña. Así resulta un aumento importante del grano después del ensayo Mac Quaid: 3 - 8 ASTM.

25. Colada 6C. - La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

C	0,13	Mo	0,22	N ₂	0,0060
Si	0,35	S	0,013	B total	0,0065
Mn	0,51	P	0,019	B soluble	0,0050
Ni	0,59	Al	0,043	B insoluble	0,0010
30. Cr	0,60	O ₂	0,0007		

5. Este acero no está conforme a la invención puesto que las proporciones en Al, B total y N₂ no verifican la relación 1. La templabilidad es correcta, pero la tenacidad insuficiente: en efecto, la temperatura de transición KCV es de 20°C, es decir del mismo orden que el matriz correspondiente sin boro. Esto puede explicarse por una proporción demasiado débil en boro insoluble.

10. Ejemplo 7. Se ha elaborado un acero tipo 16 MCB 5 en horno de alta frecuencia de forma conocida. El metal no ha sido batido. Ha sido degasificado en vacío. Se ha introducido en vacío, no solo FeAl, en relativamente poca cantidad, sino FeV. A continuación se ha añadido del mismo modo FeB.

La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

15.	C	0,17	Cr	1,05	Al	0,010
	Si	0,30	Mo	0,015	V	0,040
	Mn	1,29	S	0,021	N ₂	0,0110
	Ni	0,09	P	0,003	B total	0,0070

20. Este acero está conforme a la invención puesto que sus proporciones en B total, N₂, Al y V verifican la relación 3 y están dentro de los umbrales 5, 6 y 7. Su templabilidad y su tenacidad son similares a las del acero de igual matiz del ejemplo nº 3A. Además, el grano está perfectamente controlado (ASTM >5) mientras la temperatura de austenización ni sobrepase los 875°C. Por encima de esta temperatura, el grano aumenta, lo que es conocido para los aceros al V.

25. Ejemplo 8.- Se ha elaborado un acero del tipo 16 MCB 5 del mismo modo que en el ejemplo 7, salvo que se ha sustituido la adición de FeV por una adición de FeNb.

30. La composición química ponderal (en %) es la siguiente-

te:

5.	C	0,18	Cr	1,03	Al	0,011
	Si	0,31	Mo	0,014	Nb	0,101
	Mn	1,30	S	0,022	N ₂	0,0090
	Ni	0,10	P	0,004	B	0,0040

Este acero está conforme a la invención puesto que sus proporciones en B total, N₂ y Nb verifican la relación 3 y están dentro de los umbrales 5, 6 y 7. Su templabilidad y su tenacidad son similares a las del acero de igual matiz del ejemplo nº 3A. Además el grano está perfectamente controlado (ASTM > 5) hasta 950°C.

15. Ejemplo 9.- Se ha elaborado un acero de tipo 38 MB5 (Norma AFNOR) en horno de arco básico de forma conocida. A continuación, el metal ha sido batido con una escoria al 50% de CaO y 50% de Al₂O₃. El metal ha sido a continuación degasificado en vacío. El Al y el B han sido añadidos en vacío, en forma de Al puro y Fe^B. Después de la colada en lingoteras, laminado en lingotes rectangulares y forjado en pequeños perfiles, han sido tomadas unas muestras para análisis químicos y medida de las características mecánicas.

20. La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

25.	C	0,39	Cr	0,20	Al	0,020
	Si	0,18	Mo	0,02	N ₂	0,0050
	Mn	1,21	S	0,012	B total	0,0040
	Ni	0,25	P	0,009		

30. Este acero está conforme a la invención: las proporciones en N₂, B total y Al verifican perfectamente la relación 1 y los umbrales 4, 5 y 6. La templabilidad de este acero está conforme a la prescrita por la norma AFNOR nº NF A

35-551. La tenacidad, medida sobre probeta templada y revenida a 550°C, 1h, es excelente ($KCU = 105 \text{ J/cm}^2$ a la temperatura ambiente), superior al mínimo prescrito por la norma que es de 50 J/cm^2 .

5. Ejemplo 10.— Se ha elaborado un acero de tipo 38 B3 (Norma AFNOR) del mismo modo que el acero del ejemplo nº 9.

La composición química ponderal (en %) es la siguiente:

C	0,39	Cr	0,20	Al	0,025
Si	0,29	Mo	0,03	N ₂	0,0065
Mn	0,82	S	0,023	B total	0,0035
Ni	0,16	P	0,030		

10. Este acero está conforme a la invención: las proporciones en N₂, B total y Al verifican la relación 1 de los umbrales 4, 5 y 6: La templabilidad de este acero está conforme con la prescrita por la norma AFNOR nº NF A 35-551, La tenacidad, medida sobre probeta templada y revenida a 550°C, 1 h, es excelente: $KCU = 85 \text{ J/cm}^2$ a la temperatura ambiente, superior al mínimo prescrito por la norma que es de 60 J/cm^2 .

15. Los ejemplos no limitativos que acaban de ser dados indican diferentes formas de obtener los aceros según la invención. Es evidente, para el experto, que existen otras formas de realizar tales aceros y que numerosos matices diferentes pueden realizarse sin salir del campo de la invención.

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

25. 30.

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para la obtención de aceros al boro con características mecánicas perfeccionadas, caracterizado porque, con objeto de obtener contenidos óptimos a la vez en boro libre y en boro combinado, se efectúan las etapas siguientes:
- a) elaboración del acero en estado líquido
 - b) introducción de aluminio bien en el transcurso de la etapa de desoxidación del acero, bien tras finalizado de ésta, en una cantidad suficiente como para que, tras decantación eventual de la alúmina formada, el contenido en aluminio del acero, expresada en partes por millón, así como los contenidos eventuales en partes por millón de éste acero en V y/o Nb y/o Ta satisfagan la relación:
- 10.
15.
$$So = Al + \frac{V}{1,9} + \frac{Nb}{3,4} + \frac{Ta}{6,7}$$
en la que So debe estar comprendido entre 200 y 800,
- c) ajuste del contenido en nitrógeno del acero para obtener un contenido comprendido entre 40 y 220 ppm,
 - d) adición de boro hasta un contenido total "Bt" comprendido entre 30 y 100 ppm estando los contenidos en nitrógeno y en boro total expresados en parte por millones así como la suma equivalente con el aluminio So por lo demás determinadas de forma que satisfagan la relación:
- 20.
25.
$$10N - 17 Bt - So = - 300 \pm 200$$
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se ajusta el contenido de nitrógeno entre 40 y 150 ppm, el contenido en boro total entre 30 y 60 ppm y la suma So entre 200 y 400.
30. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,

caracterizado porque la adición de aluminio se efectúa en forma de aleación Fe-Al o de aluminio puro.

5. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la adición de boro se efectúa en forma de ferro boro.

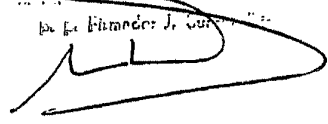
5.- Procedimiento para la obtención de aceros al boro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

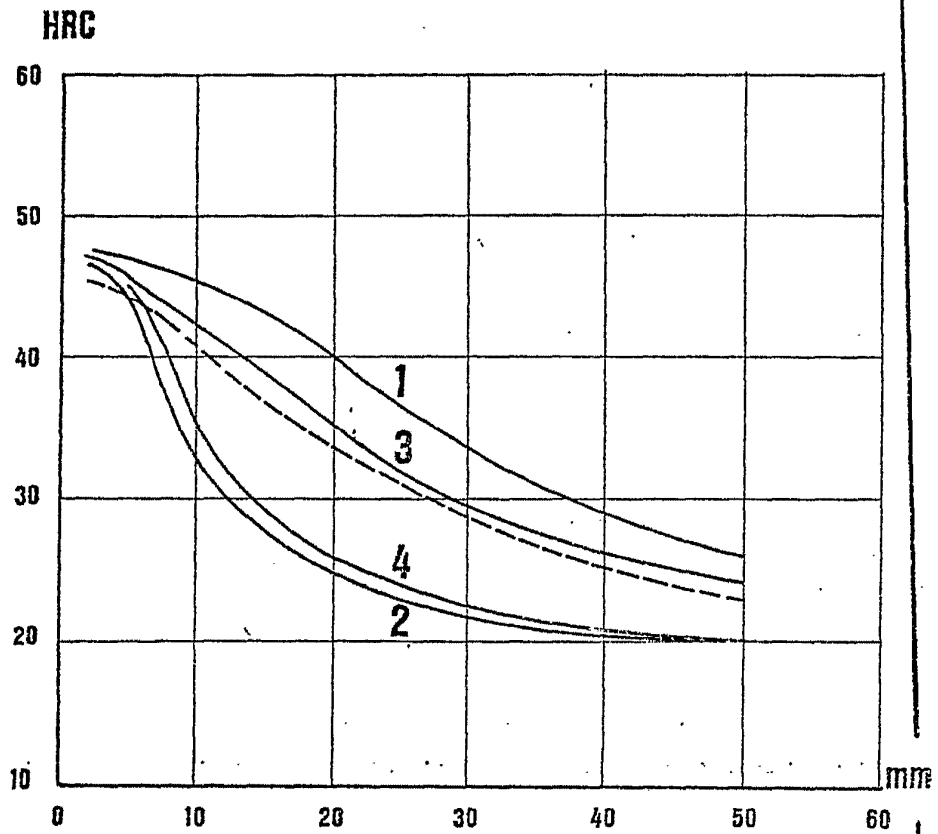
10. Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 JUN 1977

UGINE-ACIERS.-

El Director General de Investigación Científica y Tecnológica
Dr. E. Filmedor J. Guzmán





ESCALA
VARIABLE
15 MAR 1977

M2574

J. M. GONZALEZ Y DOMESTO
por Elizardo J. Sotomayor Diaz