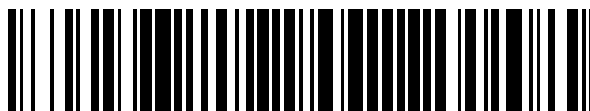


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 817**

15 Folleto corregido: T3

Texto afectado: Descripción

48 Fecha de publicación de la corrección: 21.12.2017

51 Int. Cl.:

C21D 6/00 (2006.01) **C22C 38/14** (2006.01)

C21C 5/56 (2006.01) **C22C 38/28** (2006.01)

C21C 7/00 (2006.01) **C22C 38/36** (2006.01)

C21C 7/06 (2006.01) **C22C 38/38** (2006.01)

C22C 38/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA CORREGIDA

T9

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2005 PCT/EP2005/052169**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2006 WO06061261**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2005 E 05743042 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 1831416**

54 Título: **Método para obtener una aleación de acero al manganeso y la aleación de acero al manganeso así obtenida**

30 Prioridad:

06.12.2004 IT UD20040228

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.07.2017

73 Titular/es:

**F.A.R. - FONDERIE ACCIAIERIE ROIALE - SPA
(100.0%)
VIA LEONARDO DA VINCI, 11
33010 REANA DEL ROJALE, IT**

72 Inventor/es:

**ANDREUSSI, ALBERTO;
ANDREUSSI, PRIMO;
VENEROSO, ENRICO y
PONTELLI, EDDY**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 623 817 T9

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para obtener una aleación de acero al manganeso y la aleación de acero al manganeso así obtenida

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para obtener una aleación de acero al manganeso, también conocida como "acero Hadfield", a-magnético, con una estructura de austenita, extremadamente resistente y capaz de endurecerse si se somete a impactos y/o golpes repetidos. La aleación de acero se utiliza normalmente en aplicaciones donde se requiere una alta resistencia al desgaste abrasivo, como por ejemplo en la industria para extraer, procesar, triturar, machacar, criba o similares, materiales inertes, piedras, aleaciones de hierro u otros.

Antecedentes de la invención

15 Se conoce una aleación de acero al manganeso, cuyas propiedades fueron estudiadas ya en 1882 por RA Hadfield, que entendió que una aleación de acero con un porcentaje en peso de manganeso comprendido entre aproximadamente 7 % y aproximadamente 20 % es capaz de endurecerse en la superficie, es decir, crear una película superficial extremadamente dura que proporciona a la aleación una óptima resistencia a la abrasión.

20 Esta aleación de acero al manganeso, también conocida como acero Hadfield, representa la calidad básica a partir de la cual posteriormente se realizaron todas las modificaciones de la composición química, para hacer más versátil el uso de este tipo de aleación. De hecho, la prerrogativa de su resistencia a la abrasión es el desarrollo de la capa endurecida que se genera a través de impactos repetidos, es decir, mediante deformación plástica fría.

25 Una de las modificaciones más importantes a la aleación convencional de acero al manganeso es la introducción de cromo en diferentes porcentajes de peso, lo que permite obtener una matriz austenítica más dura y por lo tanto utilizar este tipo de aleación también en aplicaciones donde la entidad de los impactos no es tal como para permitir un endurecimiento superficial óptimo de la aleación. Al aumentar el porcentaje de cromo es posible obtener sobre y dentro del grano de austenita, después de tratamientos térmicos particulares, precipitaciones controladas y aisladas de carburos mixtos de cromo de forma redondeada, que representan puntos duros que impiden el mecanismo del desgaste abrasivo.

30 Debe señalarse que si la aleación de acero al manganeso se somete a enfriamiento lento, que es el caso típico de enfriamiento que se produce en el matraz después de la colada, no tiene una estructura no completamente austenítica, sino una caracterizada por la presencia de precipitados de perlita y carburos mezclados que siguen continuamente el borde del grano austenítico. La presencia de estas islas sobre el grano austenítico hace que el material sea frágil y, por lo tanto, no permita utilizar la aleación de acero a medida que se funde.

40 Por lo tanto, es necesario un tratamiento térmico en solución, es decir, calentar el acero a una temperatura comprendida entre 1.000 y 1.200 °C y posteriormente templarlo drásticamente en agua.

Este tratamiento permite un tratamiento térmico en solución de los carburos y de la perlita precipitada, dando una gran tenacidad al material así tratado.

45 Sin embargo, en el caso de las aleaciones de acero al manganeso con partes de cromo, la precipitación de los carburos mezclados con cromo sobre el grano austenítico hace necesario realizar tratamientos térmicos en solución con temperaturas controladas y de acuerdo con tiempos de calentamiento difíciles de determinar.

50 De hecho, se crea una competencia entre el tiempo necesario para el tratamiento térmico en solución de los carburos y la cinética del hinchamiento del grano austenítico, teniendo que contraponer este último fenómeno para no influir negativamente en las propiedades de resistencia a la abrasión de la aleación.

55 El problema del tratamiento térmico en solución de los carburos se acentúa en el caso de utensilios con espesores superiores a 100 mm, ya que pueden producirse roturas en el interior del material durante el tratamiento de templado en agua debido a la presencia de zonas frágiles que no son capaces de soportar las dilataciones debidas al tratamiento térmico.

60 De hecho, los medios de templado tampoco son suficientes para permitir un rápido enfriamiento dentro de la sección del utensilio, creando así peligrosas reprecipitaciones de carburos mezclados con cromo que, en las etapas de enfriamiento subsiguientes, hacen que la estructura austenítica sea excesivamente frágil.

65 También se sabe que el refuerzo de aleaciones metálicas se da generalmente por partículas no deformables presentes dentro de la estructura cristalina, es decir, partículas incoherentes que no se dejan entrecruzar por dislocaciones y que por lo tanto aumentan la velocidad de endurecimiento de un material metálico, por ejemplo, lo que sucede en el proceso de envejecimiento de las aleaciones de cobre-aluminio.

También se sabe que un exceso de aluminio y nitrógeno en las aleaciones de acero al manganeso es perjudicial para la solidez estructural del utensilio, ya que la aparición de azidas de aluminio que se disponen sobre el grano austenítico hacen que la aleación sea frágil.

5 También se sabe de la patente US-A-4,531.974 obtener acero al manganeso austenítico que tiene un posible porcentaje en peso de titanio comprendido entre 0,0 % y 0,2 % y un posible porcentaje en peso de zirconio comprendido entre 0,0 % y 0,05 %.

10 El documento US5308408 divulga un acero de tipo Hadfield que ha sido aleado con nitrógeno y elementos formadores de nitruro para mejorar la tendencia al endurecimiento del acero.

15 Un objetivo de la presente invención es perfeccionar un método para obtener una aleación de acero al manganeso que permita un tratamiento térmico en solución óptimo y simple, con el fin de determinar un aumento en la resistencia al desgaste.

El solicitante ha ideado, probado y realizado la presente invención para superar las deficiencias del estado de la técnica y para obtener estos y otros propósitos y ventajas.

20 Sumario de la invención

La presente invención se expone y caracteriza en las reivindicaciones principales, mientras que las reivindicaciones dependientes describen otras características o variantes de la invención de la idea principal de la invención.

25 De acuerdo con el objetivo anterior, un método de acuerdo con la presente invención para obtener una aleación de acero al manganeso proporciona una primera etapa para fundir una cantidad determinada de chatarra de acero al manganeso o chatarra de acero al carbono, por medio de medios de fusión, por ejemplo, de tipo rotatorio, con el fin de definir un baño metálico, una segunda etapa en la que, para desoxidar el baño metálico, se añade un porcentaje determinado de aluminio y una tercera etapa en la que el baño metálico así obtenido se funde, por ejemplo, en un matraz, a una temperatura determinada, para obtener un utensilio deseado.

30 De acuerdo con una característica de la presente invención, el método comprende también, entre la segunda y la tercera etapa, una cuarta etapa en la que se añade un porcentaje determinado de nitrógeno al baño metálico, con el fin de aumentar el porcentaje de nitrógeno y una quinta etapa en la que se añade al baño metálico un porcentaje en peso determinado de una aleación de hierro y titanio, para obtener la composición química deseada.

35 De acuerdo con una variante que no es parte de la presente invención, se puede eliminar dicha segunda etapa, ya que un porcentaje de aluminio está contenido en cualquier caso en la aleación de hierro y titanio introducida durante dicha quinta etapa.

40 Además, de acuerdo la presente invención, en otra variante, el método puede proporcionar, entre dichas primera y segunda etapas, una sexta etapa en la que se añade al baño metálico un porcentaje en peso determinado de manganeso, cromo y/o una aleación de hierro que los contiene, con el fin de obtener las características químicas deseadas del baño metálico.

45 La aleación de acero al manganeso obtenida con el método de acuerdo con la presente invención tiene un porcentaje en peso de carbono que varía de 0,5 % a 2 %, un porcentaje en peso de manganeso que varía de 10 % a 20 % y un porcentaje en peso de titanio que varía de 0,3 % a 5 %, para contribuir a aumentar la resistencia al desgaste.

50 Para ser más exactos, la estructura de la aleación de acuerdo con la invención está compuesta por una matriz austenítica con la dispersión de partículas intermetálicas, que son identificables como mezclas que contienen al menos titanio, nitrógeno y carbono combinados juntos.

55 Además, la aleación comprende, de acuerdo con una realización preferida ventajosa, un porcentaje en peso de nitrógeno que varía de 0,001 % a 0,10 % y un porcentaje de cromo que varía de 0,01 % a 10 %.

60 Por lo tanto, aprovechando la capacidad conocida del titanio para alear con carbono y/o nitrógeno para formar precipitados muy finos y extremadamente estables, conocidos por los términos de carbonitratos o nitratos que tienen una morfología cúbica que se dispersa en la matriz metálica, es posible, por ejemplo, retardar el crecimiento del grano austenítico de la aleación durante el tratamiento térmico en solución y refinar su estructura en los aceros al carbono microaleados.

65 Esta posibilidad permite crear barreras contra la propagación de dislocaciones dentro de la matriz metálica, permitiendo así que el material se endurezca fácilmente.

Descripción detallada de una forma de realización preferida

De acuerdo con una forma de realización preferida, el método para obtener una aleación de acero al manganeso de acuerdo con la presente invención proporciona una serie de etapas destinadas a facilitar la formulación de carbonitratos y nitratos de titanio, limitando por el contrario la formación de nitratos de aluminio. La aleación de acero al manganeso así obtenida, dentro de la estructura austenítica, tiene una pluralidad de precipitados duros, que consiste al menos en titanio, carbono y nitrógeno, que contribuye a aumentar su resistencia a la acción abrasiva en el campo del uso mencionado.

Dichos precipitados duros tienen una gran estabilidad, incluso a altas temperaturas y no entran en solución con la austenita durante el tratamiento térmico en solución, haciendo que el propio tratamiento térmico sea más versátil e impidiendo reprecipitaciones sobre el grano austenítico incluso en la fabricación de utensilios de gran grosor.

En la siguiente descripción, se darán valores indicativos en peso para la cantidad de los diferentes componentes usados para obtener la aleación de acero al manganeso de acuerdo con la invención. Dichos valores se refieren a la obtención específica de aproximadamente 1.000 kg de dicha aleación de acero.

Para ser más exactos, el método de acuerdo con la invención proporciona inicialmente, de manera conocida, fundir una cantidad determinada de aleación de acero al manganeso o chatarra de acero al carbono y hierro de fundición refinado, por ejemplo, mediante la alimentación en un horno rotatorio mediante gasoil/oxígeno o carbono/oxígeno, para definir un baño líquido.

La siguiente Tabla indica los valores preferenciales de peso y los porcentajes de las composiciones químicas relativas de los componentes de la chatarra a partir de la cual se obtiene el baño líquido.

25

TIPO DE CHATARRA	Composición química		Peso (kg)
	% C	% Mn	
Chatarra común	0,3	0,5	390
Chatarra Mn 12 %	1,2	12	490
Chatarra FeMn Mn 45%	4,5	45	78

Una vez que se ha obtenido el baño líquido, se realizan repetidamente análisis químicos del mismo y, opcionalmente, se añaden los porcentajes P4 en peso deseados de manganeso, con el fin de obtener analíticamente una composición química óptima del baño líquido.

30

El porcentaje P4 varía de acuerdo con el tipo de chatarra que se utiliza para hacer el baño líquido, es decir, puede ser 0, si la chatarra ya contiene un porcentaje en peso suficiente de manganeso, o incluso hasta 20 % si el porcentaje de manganeso en la chatarra utilizado es muy bajo.

En este caso, dados los requisitos de uso de la aleación de acero a obtener, se añade también al baño líquido un porcentaje en peso determinado P5 de cromo.

35

Este porcentaje P5 de cromo también es variable según el tipo de chatarra utilizada. En términos generales, el porcentaje P5 de cromo varía de 0,001 % a 10 %.

40

Un ejemplo de los porcentajes en peso de los componentes químicos resultantes de un análisis químico realizado en el baño líquido se muestra en la siguiente Tabla:

% C	% Mn	% Si	% Cr	% Ti	% Al	% N
1,10	8,00	0,30	0,5	0	0	0,0100

En este ejemplo, la adición de manganeso al baño metálico se efectúa mediante la adición de aleaciones de hierro al manganeso que tienen las siguientes características:

45

TIPO DE ALEACIÓN DE HIERRO	Composición química		Peso (kg)
	% C	% Mn	
FeMn carburizado	6,7	76	13
FeSiMn	1,6	65	67

Con respecto a la adición de cromo al baño de metal, en este ejemplo se usa una aleación de hierro con las siguientes características:

50

TIPO DE ALEACIÓN DE HIERRO	Composición química		Peso (kg)
	% C	% Cr	
FeCr carburizado	8	65	10

ES 2 623 817 T9

Como se puede ver en las Tablas, también de acuerdo con la cantidad final (1.000 kg) de acero al manganeso que se obtiene, se añade por consiguiente un porcentaje en peso de P4 que es igual a aproximadamente 5,34 % y un porcentaje en peso de P5 de cromo igual a aproximadamente 0,62 %.

- 5 Una vez que se han alcanzado analíticamente los valores deseados de la composición química del baño líquido, este último se desoxida mediante la adición de un porcentaje en peso de P1 de aluminio durante la descarga de la colada en la cuchara de fundición.

- 10 En este caso, en el momento de la descarga de la colada en la cuchara de fundición, se añade aluminio puro igual a aproximadamente 0,01 % en peso y FeSi igual a aproximadamente 0,03 % en peso, como se indica en la siguiente Tabla.

TIPO DE ALEACIÓN DE HIERRO	Peso (kg)
Al 99 %	0,1
FeSi	3

- 15 Durante la descarga de la colada, se añade nitrógeno a la cuchara de fundición. En el ejemplo, se introduce un porcentaje en peso de P2 de aproximadamente 0,0054 % de nitrógeno, usando una aleación de manganeso nitrogenado con el fin de aumentar el porcentaje del mismo. El manganeso nitrogenado se añade ventajosamente a la cuchara de fundición de acuerdo con el valor mostrado en la siguiente tabla:

TIPO DE ALEACIÓN DE HIERRO	Peso (kg)
Mn nitrogenado (6 % N)	0,9

- 20 Cuando se completa la descarga de la colada, se añade un porcentaje en peso P3 de 0,655 % de titanio en la cuchara de fundición, para obtener la composición química deseada del baño líquido. En este caso, se introduce una cantidad de aleación de hierro y titanio igual a aproximadamente:

TIPO DE ALEACIÓN DE HIERRO	Peso (kg)
FeTi	9,5

- 25 Una vez que la aleación de hierro y titanio se ha introducido en el baño líquido, se realiza una inyección de argón.

El baño líquido así obtenido se vierte en el matraz a una temperatura T que varía desde aproximadamente 1450 °C hasta aproximadamente 1410 °C, después de una inyección de gas argón bajo la escoria.

- 30 La aleación de acero al manganeso así obtenida, de acuerdo con una forma de realización preferida, tiene la siguiente composición química:

% C	% Mn	% Si	% Cr	% Ti	% Al	% N
1,20	12,00	0,50	1,00	0,5	0,012	0,0150

- 35 El análisis realizado tiene en cuenta el rendimiento de las aleaciones de hierro utilizadas, las pérdidas debidas al nivel de oxidación del baño metálico durante el procesado en el horno y las condiciones metalúrgicas del propio baño.

Está claro, sin embargo, que se pueden hacer modificaciones y/o adiciones de etapas al método como se ha descrito hasta ahora, sin apartarse del campo y alcance de la presente invención.

- 40 Por ejemplo, también se incluye dentro del campo de la presente invención proporcionar que, de acuerdo con requisitos funcionales específicos, la aleación de acero al manganeso de acuerdo con la invención pueda contener porcentajes en peso deseados de otros componentes tales como por ejemplo tungsteno, vanadio, molibdeno u otros metales, normalmente utilizados en la metalurgia para dar a la aleación las características físicas y mecánicas deseadas.
- 45

REIVINDICACIONES

1. Método para obtener una aleación de acero al manganeso de tipo Hadfield que contiene un porcentaje en peso de entre el 10 % y el 20 % de manganeso, que comprende:

5 una primera etapa, en la que se funde una cantidad de chatarra de acero al manganeso o chatarra de acero al carbono para definir un baño metálico,
 una segunda etapa, en la que para desoxidar dicho baño metálico se añade un porcentaje en peso (P1) determinado de aluminio durante la descarga de la colada en una cuchara de fundición,
 10 una tercera etapa, en la que dicho baño metálico se funde a una temperatura de colada (T) de 1410 °C a 1450 °C,
 en donde, entre dicha segunda etapa y dicha tercera etapa se proporciona también una cuarta etapa durante la descarga de la colada en la cuchara de fundición, en donde se añade a dicho baño metálico un porcentaje en peso (P2) determinado de nitrógeno,
 15 **caracterizado por que** entre dicha segunda etapa y dicha tercera etapa, además de dicha cuarta etapa, se proporciona una quinta etapa cuando se completa la descarga de la colada en donde se añade un porcentaje en peso (P3) de titanio a dicho baño metálico en la cuchara de fundición, comprendido entre el 0,3 % y el 5 % y una vez que el titanio ha sido introducido en el baño metálico, se realiza una inyección de gas argón,
 20 en donde la colada del baño metálico líquido obtenido en la quinta etapa se produce después de que se realice una inyección de gas argón en el baño metálico líquido bajo la escoria,
 en donde dicho porcentaje en peso (P1) determinado de aluminio está entre el 0,005 % y el 0,035 %, en donde dicho porcentaje en peso (P2) determinado de nitrógeno está entre el 0,0001 % y el 0,10 %, en donde entre dicha primera etapa y dicha segunda etapa se proporciona también una sexta etapa en la que se añaden a dicho baño metálico un porcentaje en peso (P4) determinado de manganeso de entre el 0 % y el 20 %
 25 en peso y un porcentaje (P5) de cromo de entre el 0,001 % y el 10 % en peso y en donde entre dicha primera etapa y dicha sexta etapa se realizan uno o más análisis químicos para verificar la composición química de dicho baño líquido al final de dicha primera etapa para determinar dicho porcentaje en peso (P4, P5) determinado de dicha aleación de hierro para ser añadida en dicha sexta etapa.

30 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el porcentaje (P4) varía según el tipo de chatarra utilizado para producir el baño líquido.

3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el porcentaje (P4) de manganeso es incluso hasta del 20 %, si el porcentaje de manganeso en la chatarra utilizada es muy bajo.

35 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la adición de dicho porcentaje en peso (P4) determinado de manganeso se efectúa añadiendo aleaciones de hierro y manganeso que comprenden FeMn carburizado que incluyen el 6,7 % en peso de C y el 76 % en peso de Mn y FeSiMn que incluyen el 1,6 % en peso de C y el 65 % en peso de Mn.

40 5. Método según la reivindicación 4, **caracterizado por que** el porcentaje en peso (P4) determinado es del 5,34 % en peso en la aleación final de acero al manganeso.

45 6. Método según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el porcentaje (P4) de manganeso es cero, si la chatarra ya contiene un porcentaje en peso suficiente de manganeso.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el porcentaje en peso (P5) de cromo es variable según el tipo de chatarra utilizado.

50 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la adición de dicho porcentaje en peso (P5) de cromo se efectúa añadiendo una aleación de hierro y cromo que comprende FeCr carburizado que incluye el 8 % en peso de C y el 65 % en peso de Cr.

55 9. Método según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el porcentaje en peso determinado (P5) de cromo es del 0,62 % en peso en la aleación final de acero al manganeso.

60 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** una vez que se han alcanzado analíticamente los valores deseados de la composición química del baño líquido, este último se desoxida mediante la adición del porcentaje en peso (P1) de aluminio durante la descarga de la colada en la cuchara de fundición.

11. Método según la reivindicación 10, **caracterizado por que** los porcentajes en peso de los componentes químicos resultantes de un análisis químico realizado en el baño líquido son: 1,10 % de C, 8,00 % de Mn, 0,30 % de Si, 0,5 % de Cr, 0 % de Ti, 0 % de Al, 0,0100 % de N.

65

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**, en el momento de la descarga de la colada en la cuchara de fundición, se añaden aluminio puro igual al 0,01 % en peso y FeSi igual al 0,3 % en peso.
- 5 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**, durante la descarga de la colada se añade nitrógeno en la cuchara de fundición con un porcentaje en peso (P2) de 0,0054 % de nitrógeno, utilizando una aleación de manganeso nitrogenada.
- 10 14. Método según la reivindicación 13, **caracterizado por que** se añade a la cuchara de fundición el 0,09 % en peso de una aleación de manganeso nitrogenada con el 6 % de N.
- 15 15. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**, cuando se completa la descarga de la colada, se añade un porcentaje en peso (P3) del 0,655 % de titanio en la cuchara de fundición.
- 15 16. Método según la reivindicación 15, **caracterizado por que** el titanio se añade utilizando una aleación de hierro y titanio, en particular introduciendo el 0,95 % en peso de aleación de hierro y titanio FeTi.
- 20 17. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la aleación de acero al manganeso obtenida tiene la composición química en peso consistente en: 1,20 % de C, 12,00 % de Mn, 0,50 % de Si, 1,00 % de Cr, 0,5 % de Ti, 0,012 % de Al, 0,0150 % de N, el resto de Fe e impurezas inevitables.
18. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los valores indicativos dados en peso para obtener 1000 kg de dicho acero son:
- 25 390 kg de chatarra común, que incluye el 0,3 % de C y el 0,5 % de Mn en peso,
490 kg de chatarra con el 12 % de Mn, que incluye el 1,2 % de C y el 12 % de Mn en peso,
78 kg de FeMn con el 45 % de Mn, que incluye el 4,5 % de C y el 45 % de Mn en peso.
- 30 19. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha temperatura de colada (T) varía de 1450 °C a 1410 °C.