



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 994**

51 Int. Cl.:  
**C22C 19/05** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07113929 .9**

96 Fecha de presentación : **07.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1887095**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.02.2008**

54 Título: **Aleaciones de níquel híbridas resistentes a la corrosión.**

30 Prioridad: **09.08.2006 US 836609 P**  
**14.05.2007 US 803353**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.05.2011**

73 Titular/es: **HAYNES INTERNATIONAL, Inc.**  
**1020 West Park Avenue**  
**Kokomo, Indiana 46904-9013, US**

72 Inventor/es: **Crook, Paul**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 994 T3

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

**Campo de la invención**

La invención se refiere a aleaciones a base de níquel, resistentes a la corrosión.

**Antecedentes de la invención**

5 En los años veinte, Becket descubrió (Patente Estadounidense 1.710.445) que la adición de 15 y 40 % en peso de molibdeno y níquel daba como resultado aleaciones altamente resistentes a ácidos no oxidantes, notablemente ácido clorhídrico y sulfúrico, dos de los productos químicos industriales más importantes. Debido a que la fuente de molibdeno menos costosa era el ferro-molibdeno, una importante cantidad de hierro estaba incluida en estas aleaciones. Aproximadamente al mismo tiempo, Franks (Patente Estadounidense 1.836.317) también descubrió que las aleaciones de níquel que contenían cantidades significativas de molibdeno, cromo, y hierro, podrían enfrentarse a una gama aún más amplia de productos químicos corrosivos. Ahora sabemos que esto se debe a que el cromo potencia la formación de películas protectoras (pasivas) en los denominados ácidos oxidantes (tal como ácido nítrico), lo que induce reacciones catódicas de alto potencial. Estas invenciones llevaron a la introducción de las aleaciones HASTELLOY A, B y C de colada, y posteriormente a las aleaciones B, C, y C-276 forjadas. La necesidad de minimizar los contenidos de carbono y silicio de dichas aleaciones para mejorar su capacidad térmica (Scheil, Patente Estadounidense 3.203.792) están incluidas en la composición de aleación HASTELLOY C-276.

Con respecto a las cantidades de molibdeno y cromo que pueden añadirse al níquel, las mismas dependen de la estabilidad térmica. El mismo níquel posee una estructura cubica centrada en cara, en todas las temperaturas debajo de su punto de fusión. Dichas estructura proporcionan excelente ductilidad y resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión. De ese modo, es deseable que las aleaciones de níquel designadas para resistir la corrosión también posean esta estructura, o fase. Sin embargo, si las adiciones combinadas exceden su límite de solubilidad en níquel, son posibles segundas fases de una naturaleza menos deseable. Las aleaciones de níquel metaestables o supersaturadas son posibles si se emplean el recocido a alta temperatura (para disolver las segundas fases no deseadas), seguido por la rápida desactivación (para encerrar la estructura a alta temperatura). Las aleaciones de Ni-Mo y la mayoría de las aleaciones de Ni-Cr-Mo caen en esta categoría. La principal preocupación con dichas aleaciones es su predisposición a formar precipitados de la segunda fase, particularmente en imperfecciones microestructurales tales como límites granulares, cuando se recalientan hasta temperaturas en exceso de aproximadamente 500°C, en las que la difusión se vuelve apreciable. Dichas excursiones de temperatura elevada son comunes durante la soldadura. El término estabilidad térmica se refiere a la predisposición de la precipitación de la segunda fase en temperaturas elevadas.

En los años cincuenta, se introdujeron las aleaciones de Ni-Mo y Ni-Cr-Mo con bajos contenidos de hierro, amparadas por la Patente de Gran Bretaña 869.753 (Junker y Scherzer), con intervalos de composición más estrechos y controles más estrictos sobre el carbono y silicio, para asegurar que la resistencia a la corrosión aún minimice la inestabilidad térmica. El intervalo de molibdeno de las aleaciones de níquel-molibdeno (Ni-Mo) era 19 a 32 % en peso, y los intervalos de molibdeno y cromo de las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno (Ni-Cr-Mo) eran 10 a 19 % en peso y 10 a 18 % en peso, respectivamente. Estas llevaron a la introducción de aleaciones HASTELLOY B-2 y C-4 forjadas en los años setenta.

Desde entonces, se ha descubierto que la aleación HASTELLOY B-2 es propensa a transformaciones rápidas, dañinas de fase durante la soldadura. Para remediar esto, se introdujo la aleación HASTELLOY B-3, cuyas transformaciones de fase son mucho más lentas, en los años noventa después de los descubrimientos de Klarstrom (Patente Estadounidense 6.503.345). Con respecto a recientes desarrollos en el campo de las aleaciones de Ni-Cr-Mo, los mismos incluyen aleación HASTELLOY C-22 (Asphahani, Patente Estadounidense 4.533.414), aleación HASTELLOY C-2000 (Crook, Patente Estadounidense 6.280.540), NICROFER 5923 hMo (Heubner, Köhler, Rockel, y Wallis, Patente Estadounidense 4.906.437), y aleación INCONEL 686 (Crum, Poole, y Hibner, Patente Estadounidense 5.019.184). Estas aleaciones más recientes requieren molibdeno dentro del intervalo aproximado 13 a 18 % en peso, y cromo dentro del intervalo aproximado 19 a 24,5 % en peso.

Con vistas a potenciar el rendimiento ante la corrosión de las aleaciones de Ni-Cr-Mo, se han utilizado adiciones de tántalo (de las denominadas series de elementos reactivos). Notablemente, la Patente Estadounidense 5.529.642 describe una aleación que contiene de 1,1 a 8 % en peso de tántalo. Esta se ha comercializado como aleación MAT-21.

Aunque las aleaciones de Ni-Mo poseen una notable resistencia a ácidos no oxidantes (es decir aquellos que inducen la evolución de hidrógeno en sitios catódicos), son intolerantes de adiciones, residuos, o impurezas que dan como resultado reacciones catódicas de mayor potencial. Una de estas denominadas "especies oxidantes" es el oxígeno, que es difícil de evitar. Si bien las aleaciones de Ni-Cr-Mo pueden tolerar dichas especies, no poseen resistencia suficiente a los ácidos no oxidantes para muchas aplicaciones. De ese modo existe una necesidad de materiales que posean los atributos de ambas aleaciones de Ni-Mo y Ni-Cr-Mo.

Existen materiales con composiciones entre aquellas de las aleaciones de Ni-Mo y Ni-Cr-Mo. Por ejemplo, se desarrolló una aleación de Ni-Mo-Cr con un contenido de aproximadamente 25 % en peso de molibdeno y 8 % en peso de cromo (aleación 242, Patente Estadounidense 4.818.486) para el uso en temperaturas altas en turbinas de gas, pero se ha utilizado para resistir los medios acuosos que incluyen ácido fluorhídrico. También, la aleación B-10, un material a base

de níquel que contiene aproximadamente 24 % en peso de molibdeno, 8 % en peso de cromo, y 6 % en peso de hierro fue promocionada como tolerante de las especies oxidantes en ácidos no oxidantes fuertes. Tal como se observará sin embargo, las propiedades de estas dos aleaciones de Ni-Mo-Cr son en general similar a aquellas aleaciones de Ni-Mo, y no proporcionan la versatilidad deseada.

5 Los materiales con composiciones entre aquellas de las aleaciones de Ni-Mo y Ni-Cr-Mo, y, en realidad, muchas de las aleaciones de Ni-Cr-Mo pueden fortalecerse mediante tratamientos con calor que potencien la precipitación homogénea de una fase conocida como  $A_2B$ , que se forma a temperaturas debajo de aproximadamente 700°C en composiciones supersaturadas. Dicha precipitación no es tan dañina para la resistencia a la confusión como la precipitación (heterogénea) de límite granular antes mencionada de las fases. Efectivamente, Pike y Klarstrom (EP-A-1 270 755) y Pike, Klarstrom y Rothman (EP-A-1 270 754) recientemente descubrieron tratamientos con calor de una etapa y dos etapas (respectivamente) que fortalecen apreciablemente muchas de dichas aleaciones dentro de aproximadamente 50 horas.

10 También son relevantes las composiciones a base de níquel de intervalo amplio, descubiertas por Masakatsu (JP 05 255 784) y Takeshi (JP 04 099240) Las aleaciones de Masakatsu, que incluyen una adición deliberada de cobre y que permiten el reemplazo total o parcial de molibdeno con tungsteno, proporcionan excelente resistencia a la corrosión en medios bien aceitosos. Las aleaciones de Takeshi, con un intervalo de 13 % en peso a 35 % en peso para ambos cromo y molibdeno, fueron diseñadas para alimentar rodillos para el tratamiento de superficies aceitosas de cobre.

### Sumario de la invención

20 El objeto principal de la presente invención es proporcionar aleaciones forjadas que exhiben características de ambas aleaciones de Ni-Mo y Ni-Cr-Mo, poseen buena estabilidad térmica, y son de ese modo extremadamente versátiles. Estas propiedades altamente deseables se han logrado inesperadamente mediante la utilización de aleación de níquel-molibdeno-cromo a base de níquel según lo definido en la reivindicación 1, que posee molibdeno entre 21,46 y 23,06 % en peso, y cromo entre 13,77 y 15,6 % en peso. Para permitir la eliminación de oxígeno y azufre durante el procedimiento de fusión, la aleación en conformidad con la invención contiene aluminio entre 0,25 y 0,5 % en peso y manganeso entre 0,26 y 1 % en peso, y posiblemente trazas de magnesio y elementos térreos raros (hasta 25 aproximadamente 0,05 % en peso).

30 El hierro es la impureza más probable en dichas aleaciones, debido a la contaminación de otras aleaciones de níquel fundidas en los mismos hornos, y la máxima de 2,0 % en peso o 3,0 % en peso son típicas de aquellas aleaciones de Ni-Cr-Mo que no requieren una adición de hierro. De ese modo se propone un máximo de 2,0 % en peso de hierro para las aleaciones de la presente invención. Otras impurezas metálicas son posibles, incluyendo, tungsteno (hasta 0,75 % en peso), cobalto (hasta 1,0 % en peso), cobre (hasta 0,5 % en peso), titanio (hasta 0,2 % en peso), niobio (hasta 0,5 % en peso), tantalio (hasta 0,2 % en peso), y vanadio (hasta 0,2 % en peso).

Mediante el uso de técnicas de fusión especiales, en particular la descarburación de argón-oxígeno, es posible lograr contenidos muy bajos de carbono y silicio en dichas aleaciones, para potenciar su estabilidad térmica. Sin embargo, no es posible excluir estos elementos completamente.

35 Con respecto al contenido de carbono, la aleación experimental preferente del estudio que llevó a ese descubrimiento contenía 0,013 % en peso de carbono (ya que no era posible aplicar el procedimiento de descarburación de argón-oxígeno durante la fusión de las aleaciones experimentales). De ese modo es evidente que puede tolerarse hasta el 0,013 % en peso de carbono en las aleaciones de la presente invención. Esto es por ello el máximo propuesto para el carbono en las aleaciones de la presente invención.

40 Con respecto al silicio, un máximo de 0,08 % en peso es típico de las aleaciones forjadas de Ni-Cr-Mo; de ese modo un máximo de 0,08 % en peso se propone para las aleaciones de la presente invención.

### Breve descripción del dibujo

La Figura 1 es un gráfico que muestra las características de corrosión de ciertas aleaciones de la técnica anterior y las aleaciones de la presente invención.

### 45 Descripción detallada de la realización preferente

50 Se cree que la extrema versatilidad de las aleaciones de la presente invención es ilustrada mejor por la Figura 1, una representación de las tasas de corrosión en una solución ácida oxidante, fuerte versus las tasas de corrosión en una solución ácida (reductora) no oxidante, fuerte. B-3, B-10, 242, C-22, C-276, y C-2000 son aleaciones forjadas de Ni-Mo, Ni-Mo-Cr, y Ni-Cr-Mo, comercialmente disponibles, cuyas composiciones se proporcionan en la Tabla 1. La aleación HIBRIDA es una composición preferente de la presente invención. De estos materiales, solamente la aleación HIBRIDA proporciona suficiente resistencia a ambos medios ácido no oxidante, fuerte y oxidante, fuerte para ser útil. Otras aleaciones forjadas de Ni-Cr-Mo comercialmente disponibles (aleaciones C-4, MAT-21, 59, y 686) se comportaron como las aleaciones de tipo C que se muestran en la Figura 1, pero estaban fuera de escala (véanse los resultados del ensayo en la Tabla 4).

55

Tabla 1:Composiciones nominales de aleaciones en la Figura 1, % en peso

Aleación	Ni	Mo	Cr	Fe	W	Cu	Mn	Al	Si	C	Otro
HÍBRIDA	Resto	22	15	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-
B-3	65**	28,5	1,5	1,5	3*	0,2*	3*	0,5*	0,1*	0,01*	-
B-10	62	24	8	6	-	0,5*	1*	-	0,1*	0,01*	-
242	65	25	8	2*	-	0,5*	0,8*	0,5*	0,8*	0,03*	Co 1*
C-22	56	13	22	3	3	0,5*	0,5*	-	0,08*	0,01*	V 0,35*
C-276	57	16	16	5	4	0,5*	1*	-	0,08*	0,01*	V 0,35*
C-2000	59	16	23	3*	-	1,6	0,5*	0,5*	0,08*	0,01*	-

\* Máximo, \*\* Mínimo

**Descripción detallada de la invención**

5 El descubrimiento de estas aleaciones extremadamente versátiles incluía el ensayo de calentadores pequeños, experimentales de material (cada uno aproximadamente de 22,7 kg. en peso). Estas se producían por fusión por inducción en vacío, refusión mediante escoria electroconductora, homogeneización en molde de función (50 horas a 1232°C), forjado en caliente, y laminado en caliente en láminas de 3,2 mm de espesor a 1149 hasta 1177°C. Para cada aleación experimental, se determinó un tratamiento de recocido en solución apropiado (en la mayoría de los casos a 1149°C) mediante ensayos con hornos. Tal como puede deducirse de las Tablas 2 y 3 (composiciones nominales y análisis químicos de aleaciones experimentales), se utilizaron adiciones deliberadas de manganeso y aluminio para ayudar a minimizar los contenidos de azufre y oxígeno de todas las aleaciones. Excepto en el caso de la aleación HÍBRIDA, los materiales experimentales también contenían trazas de elementos térreos raros, para el control potenciado de azufre y oxígeno.

15 Los límites superiores de composición se determinaron sin ensayo de corrosión, ya que no era posible generar una microestructura de fase única en la aleación EN1406. De ese modo, el 23,67 % en peso de molibdeno y el 16,85 % en peso de cromo son considerados fuera del intervalo de composición de la presente invención.

Tabla 2:Composiciones nominales de aleaciones experimentales, % en peso

ALEACIÓN	Ni	Mo	Cr	Mn	Al
HÍBRIDA	Resto	22	15	0,3	0,3
EN 1006	Resto	20	15	0,3	0,3
EN1106	Resto	23	15	0,3	0,3
EN1206	Resto	22	14	0,3	0,3
EN1306	Resto	22	16	0,3	0,3
EN1406	Resto	24	17	0,3	0,3
ALEACIÓN	Ni	Mo	Cr	Mn	Al
EN5900*	Resto	23	13	0,4	0,2

\* La composición nominal también incluyó 1 % en peso de hierro

20 Tabla 3: Análisis químicos de aleaciones experimentales (previo a la refusión mediante escoria electroconductora), % en peso

ALEACIÓN	Ni	Mo	Cr	Mn	Al	C	Si	Fe	Ce	La
HÍBRIDA*	63,34	21,64	14,93	0,27	0,25	0,013	0,02	0,07	-	-
EN1006	64,82	19,82	14,56	0,22	0,26	0,008	0,04	0,22	0,012	0,011
EN1106*	61,21	23,06	14,86	0,27	0,27	0,005	0,05	0,06	0,023	0,019
EN1206*	63,73	21,63	13,77	0,27	0,31	0,005	0,04	0,05	0,017	0,012
EN1306*	62,01	21,46	15,60	0,26	0,27	0,004	0,05	0,06	0,013	0,010
EN1406	58,58	23,67	16,85	0,26	0,26	0,004	0,04	0,15	0,012	0,008
EN5900	62,29	22,60	12,67	0,35	0,23	0,010	0,03	1,19	0,022	-

\* Aleaciones de la presente invención

25 Las tasas de corrosión para otras aleaciones experimentales (es decir aquellas que respondieron bien al recocido en solución y desactivación en agua, que producían un microestructura de fase única) y los materiales comerciales en los medios ácido reductor, fuerte y oxidante fuerte previamente mencionados se proporcionan en la Tabla 4. La reducción precipitada en la resistencia a la solución oxidante, fuerte (HCl 2,5% oxigenado a 121°C) asociada a la reducción del contenido de cromo de 14,86 a 12,67% en peso en las aleaciones que contenían aproximadamente 23% en peso de molibdeno (EN1106 versus EN5900) indica que el contenido de cromo debería ser al menos 13,0 % en peso. También, la reducción precipitada en la resistencia a la solución reductora, fuerte (HCl 2,5% nitrogenado a 121°C) asociada a la reducción del contenido de molibdeno de 21,64 a 19,82 % en peso en las aleaciones que contenían aproximadamente

15 % en peso de cromo (la aleación HIBRIDA versus EN 1006) indica que el contenido de molibdeno debería ser al menos 20,0 % en peso.

Tabla 4: Tasas de Corrosión (mm/y) para aleaciones experimentales y aleaciones de la técnica anterior en soluciones ácidas reductora fuerte y oxidante fuerte.

ALEACIÓN	HCl 2,5% OXIGENADO a 121 °C	HCl 2,5% NITROGENADO a 121°C
HÍBRIDA*	0,37	0,27
EN 1006	0,41	0,93
EN1106*	0,40	0,23
EN1206*	0,54	0,46
EN1306*	0,31	0,53
EN5900	1,22	0,13
B-3	4,58	<0,01
B-10	4,45	0,09
242	4,31	0,04
C-4	16,52	8,75
C-22	0,02	4,13
C-276	4,17	2,52
C-2000	0,02	3,99
59	0,08	5,65
686	8,93	8,23
MAT-21	1,27	5,98

\* Aleaciones de la presente invención

5

Para proporcionar evidencia adicional del comportamiento único y versatilidad de la aleación HIBRIDA, la misma se comparó con la aleación B-3 (como representante del sistema Ni-Mo) y la aleación C-276 (como representante del sistema Ni-Cr-Mo) en otros diversos medios reductores y oxidantes. Los resultados de estos ensayos comparativos se proporcionan en la Tabla 5. En ácido clorhídrico (HCl), ácido fluorhídrico (HF), y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que son reductores, la aleación HIBRIDA proporciona resistencia acercándose a aquella de las aleaciones de Ni-Mo. En ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y una mezcla de cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>) más ácido clorhídrico, que es oxidante, la aleación HIBRIDA se acerca al desempeño de las aleaciones de Ni-Cr-Mo, mientras que las aleaciones de Ni-Mo exhiben tasas de corrosión extremadamente altas en dichos medios.

10

Tabla 5: Tasas de corrosión (mm/y) de la aleación HÍBRIDA, aleación B-3, Y aleación C-276 en otros medios

PRODUCTO QUÍMICO	CONCEN-TRACIÓN, % en peso	TEMP., °C	ALEACIÓN HÍBRIDA	ALEACIÓN B-3	ALEACIÓN C-276
HCl	5	93	0,40	0,30	2,14
HCl	10	79	0,43	0,29	1,18
HCl	20	66	0,30	0,21	0,55
HF	20	66	0,58	0,66	0,84
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	93	0,08	0,09	0,42
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	93	0,06	0,04	0,62
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70	93	0,04	0,01	0,50
HNO <sub>3</sub>	10	93	0,10	1.440,57	0,07
FeCl <sub>3</sub> + HCl	6+1	120	0,26	47,69	0,12

15

Aunque las muestras ensayadas eran todas láminas forjadas, las aleaciones deben exhibir propiedades comparables en otras formas forjadas (tales como placas, barras, tubos, tuberías, piezas forjadas, y alambres) y en formas de la metalurgia en polvo y fundidas. En consecuencia, la presente invención abarca todas las formas de la composición de la aleación.

**REIVINDICACIONES**

1. Una aleación de níquel-molibdeno-cromo, capaz de soportar tanto soluciones ácida reductora fuerte como oxidante fuerte, que consiste en:

molibdeno	21,46 a 23,06 % en peso
cromo	13,77 a 15,60 % en peso
aluminio	0,25 a 0,5 % en peso
manganeso	0,26 a 1 % en peso
magnesio	hasta 0,05 % en peso
elementos de tierras raras	hasta 0,05 % en peso
hierro	hasta 2,0 % en peso
silicio	hasta 0,08 % en peso
carbono	hasta 0,013 % en peso
tungsteno	hasta 0,75 % en peso
cobalto	hasta 1,0 % en peso
cobre	hasta 0,5 % en peso
titanio	hasta 0,2 % en peso
niobio	hasta 0,5 % en peso
tántalo	hasta 0,2 % en peso
vanadio	hasta 0,2 % en peso
níquel	resto

- 5 2. La aleación de níquel-molibdeno-cromo de la reivindicación 1 en la que la aleación está en una forma forjada seleccionada del grupo que consiste en láminas, placas, barras, tubos, tuberías, piezas forjadas, y alambres.
3. La aleación de níquel-molibdeno-cromo de la reivindicación 1 en la que la aleación está en una forma fundida.
4. Las aleaciones de níquel-molibdeno-cromo de la reivindicación 1 en la que la aleación está en una forma de la metalurgia en polvo.

Figura 1

