

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 890**

51 Int. Cl.:
C22C 19/05 (2006.01)
B23K 35/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06719400 .1**
96 Fecha de presentación: **25.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1841893**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.10.2007**

54 Título: **Electrodo de soldadura revestido que presenta resistencia al agrietamiento por pérdida de ductilidad, y depósito de soldadura producido a partir del mismo**

30 Prioridad:
25.01.2005 US 647179 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.09.2012

73 Titular/es:
**HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION
3200 RIVERSIDE DRIVE
HUNTINGTON, WV 25705-1771, US**

72 Inventor/es:
KISER, Samuel, D.

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

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).

ES 2 386 890 T3

DESCRIPCIÓN

Electrodo de soldadura revestido que presenta resistencia al agrietamiento por pérdida de ductilidad, y depósito de soldadura producido a partir del mismo.

5

Referencia cruzada a la solicitud relacionada**Antecedentes de la invención**10 Campo de la invención

La presente invención se refiere en términos generales a una aleación de soldadura de níquel, cromo y hierro, y a artículos constituidos por la misma, para su utilización en la obtención de piezas soldadas, y a piezas soldadas y métodos para obtener dichas piezas soldadas. La presente invención se refiere, además, a electrodos de soldadura, alambres de soldadura y composiciones de recubrimiento químico de fundente, y a métodos de soldadura para obtener composiciones de depósito de soldadura particularmente resistentes al agrietamiento por pérdida de ductilidad, así como resistentes al agrietamiento por corrosión bajo tensión en agua primaria en un entorno de generación de energía nuclear.

20 Descripción de la técnica relacionada

En diversas aplicaciones de soldadura, incluidos los equipos utilizados en la generación de energía nuclear, se requieren piezas soldadas que proporcionen resistencia a diversos fenómenos de agrietamiento. Dichos fenómenos incluyen no sólo la corrosión bajo tensión, sino también el agrietamiento en caliente, el agrietamiento en frío y el agrietamiento de raíz.

25

El documento US 6 242 113 B1 divulga aleaciones de fusión que muestran resistencia a diferentes tipos de agrietamiento. Debido a la baja cantidad de manganeso, comprendida entre aproximadamente el 0,8 y el 1,64 por ciento en peso, las aleaciones de fusión según el documento US 6 242 113 B1 no muestran una resistencia mejorada al agrietamiento de cráteres. Las aleaciones de fusión resistentes al agrietamiento de raíz deben comprender proporciones en peso de hierro de aproximadamente 12,75 o superiores.

30

La generación comercial y militar de energía nuclear ha existido desde la segunda mitad del siglo 20. En este periodo, la industria ha reemplazado la primera generación de aleaciones de NiCrFe, con entre un 14 y un 15% de cromo, por aleaciones con un mayor contenido de cromo, del orden del 30%. Este cambio se basó en el descubrimiento de que el agrietamiento por corrosión bajo tensión en agua pura de centrales nucleares se podía evitar con aleaciones de este tipo que contuvieran cromo en dicha cantidad. Las aleaciones de NiCrFe con un contenido de Cr del orden del 30% se han utilizado durante aproximadamente 20 - 25 años.

35

La aplicación específica en equipos de generación de energía nuclear que requiere la mayoría de soldaduras y productos soldados de la planta nuclear es la fabricación del generador de vapor. Básicamente, dicho equipo consiste en un intercambiador de calor de tubos y carcasa de grandes dimensiones que genera vapor a partir de agua secundaria del refrigerante primario del reactor nuclear. El componente clave de este generador de vapor es la placa de tubos. A veces, la misma tiene un diámetro de 4,6 - 6,1 m (15 - 20 pies) y un grosor bastante mayor de un pie, y generalmente está forjada a partir de un acero de baja aleación de alta resistencia que se debe soldar revestido con una aleación de NiCrFe, que tiene buena fabricabilidad y es resistente al agrietamiento por corrosión bajo tensión en agua pura de centrales nucleares. Debido al tamaño de la placa de tubos, el depósito de soldadura soporta una tensión residual significativa durante el recubrimiento. Además, el recubrimiento del metal de soldadura debe ser capaz de ser soldado de nuevo tras haber sido perforado a fin de proporcionar aberturas en el mismo para la introducción de miles de pequeños tubos generadores de vapor. Estos tubos se deben sellar por soldadura al depósito de soldadura de recubrimiento a fin de obtener soldaduras herméticas a las fugas de helio. Estas soldaduras deben tener una calidad extraordinariamente elevada y deben proporcionar una vida de 30 a 50 años con una elevada previsibilidad. Además, tanto en el depósito de soldadura de recubrimiento como en los tubos generadores de vapor soldados, debe obtenerse una excelente resistencia al agrietamiento. Este requisito referente a la resistencia al agrietamiento en caliente, también denominado "agrietamiento por solidificación", y al agrietamiento por corrosión bajo tensión, lo cumplen la mayoría de las soldaduras existentes con un 30% de cromo.

40

45

50

55

Además de resistencia al agrietamiento en caliente y resistencia a la corrosión bajo tensión, las soldaduras entre los tubos y la placa de tubos deben tener resistencia al agrietamiento de raíz. La soldadura entre los tubos y la placa se lleva a cabo fundiendo el extremo del tubo junto con un anillo de material de recubrimiento de soldadura alrededor del tubo (utilizando metal de relleno adicional o no) a fin de sellar el espacio entre la pared del tubo y la abertura de la placa de tubos. Estas soldaduras tienen tendencia a agrietarse en la parte inferior de la soldadura, en la interfase entre el tubo y la placa. Este tipo de agrietamiento se conoce como "agrietamiento de raíz", porque tiene lugar en la raíz de la soldadura. Las aleaciones de soldadura existentes con un 30% de cromo no son resistentes al agrietamiento de raíz.

60

65

Un tercer tipo de agrietamiento posible es el agrietamiento en frío, también conocido como "agrietamiento por pérdida de ductilidad" o "DDC". Este agrietamiento sólo se produce en el estado solidificado, tras completarse la solidificación de la soldadura. Tras la solidificación, empiezan a desarrollarse tensiones de contracción a consecuencia de la reducción de volumen de la aleación de soldadura a baja temperatura.

Al mismo tiempo, una vez que se ha completado la solidificación, la recuperación de la ductilidad se produce rápidamente durante unos pocos cientos de grados, seguida por una pérdida aguda temporal de la misma, y de nuevo seguida por una recuperación continua más progresiva de la misma hasta que se alcanza la temperatura ambiente. Si la tensión residual de enfriamiento es lo suficientemente grande cuando la aleación experimenta dicha pérdida aguda de la ductilidad, puede producirse el agrietamiento en estado sólido (DDC). Esto provoca que algunas partes de la microestructura no tengan suficiente resistencia o ductilidad para resistir la tensión a la temperatura predominante. Las aleaciones de soldadura comercializadas con un 30% de cromo no son suficientemente resistentes al DDC.

El agrietamiento por pérdida de ductilidad (DDC) o agrietamiento en frío ha cobrado interés en los últimos diez años en el ámbito de las aleaciones completamente austeníticas de níquel-cromo-hierro y los productos de soldadura de las mismas que se utilizan en la industria nuclear. La comunidad científica ha descubierto que las aleaciones de NiCrFe con aproximadamente un 30% de cromo tienen resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión en agua primaria (PWSCC) en el entorno nuclear. Sin embargo, los niveles elevados de Cr, junto con un contenido reducido de Nb, tienden a proporcionar depósitos de soldadura que se solidifican de forma epitaxial con límites dendríticos largos y rectos. Estos límites, cuando se someten a una tensión y una temperatura elevadas, son particularmente susceptibles al DDC. Este fenómeno parece tener más presencia en las aleaciones de níquel que contienen un 30% de Cr, tales como la aleación Inconel 690 y los productos de soldadura de la clase NiCrFe-7 de la AWS. La tendencia al agrietamiento DDC ha sido abordada por la invención de Inconel Filler Metal 52M y Weld Strip 52M (clase NiCrFe-7A-UNS3N06054 de la AWS). Estos productos están cubiertos por la invención del presente inventor, dada a conocer en la patente US nº 6.242.113, cuyo contenido se incorpora en su totalidad a la presente memoria como referencia. La presente solicitud aborda específicamente la solución para el DDC o agrietamiento en frío en electrodos revestidos de fundente.

También tienen interés como información de base las diversas especificaciones de la American Welding Society ("AWS") y el American National Standards Institute ("ANSI"), en concreto, la norma ANSI/AWS A5.11/A5.11 M:2005, titulada "Specification for Nickel and Nickel-Alloy Welding Electrodes for Shielded Metal Arc Welding" y la norma ANSI/AWS A5.14/A5.14M:2005, titulada "Specification for Nickel and Nickel-Alloy Bare Welding Electrodes and Rods". Ambas especificaciones se incorporan en su totalidad como referencia a la presente memoria.

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una aleación de soldadura de níquel, cromo, hierro, piezas de soldadura preparadas a partir de la misma, y procedimientos de soldadura que proporcionan la resistencia y resistencia a la corrosión deseadas, además de resistencia al agrietamiento en caliente, al DDC o agrietamiento en frío, al agrietamiento de raíz y al agrietamiento por corrosión bajo tensión.

Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una aleación de soldadura de tipo níquel, cromo, hierro con recubrimiento de fundente que está particularmente adaptada a su aplicación en la fabricación de equipos utilizados en la generación de energía nuclear.

Según la presente invención, está prevista una aleación de soldadura de níquel, cromo, hierro para su utilización en la producción de depósitos de soldadura. La aleación consiste, en porcentaje en peso, en un 29 - 31% de cromo, un 6,5 - 9% de hierro, un 0,01 - 0,04% de carbono; un 2,5 - 3,5% de manganeso, un 1 - 3 de Nb, hasta un 3 de Ta; un 1 - 3% de niobio más tántalo; menos de un 0,50% de silicio; un 0,01 - 0,50% de titanio; un máx. de 0,50% de aluminio; menos de un 0,50 de cobre; menos de un 1,0% de tungsteno; menos de un 1,0% de molibdeno; menos de un 0,12% de cobalto; un 0,0005-0,01% de zirconio; menos de un 0,015% de azufre; un 0,0005 - 0,004% de boro; menos de un 0,015% de fósforo, un 0,004-0,01 de magnesio, el resto de níquel con un mínimo de 50 de Ni e impurezas ocasionales.

La aleación muestra una resistencia adecuada al agrietamiento por corrosión bajo tensión debido al contenido de cromo. Dicha aleación se puede presentar en forma de depósito de soldadura, de electrodo de soldadura revestido de fundente, de electrodo de soldadura en forma de alambre con cubierta de fundente, de electrodo de soldadura en forma de vaina con un núcleo de fundente, de recubrimiento de depósito de soldadura o una pieza soldada que comprende un sustrato de aleación, tal como acero con un recubrimiento de la aleación según la presente invención. Se puede utilizar en un método para la obtención de un depósito de soldadura o pieza soldada en forma de electrodo cubierto con fundente utilizado para obtener un depósito de soldadura. El método para producir el depósito de soldadura puede incluir la producción de un electrodo cubierto con fundente de un alambre de níquel y cromo, o un alambre de níquel, cromo y hierro, y la fusión del electrodo mediante un "arco corto" a fin de obtener un depósito de soldadura, manteniendo a la vez los niveles deseados de boro, zirconio y magnesio como resultado de la interacción entre el recubrimiento de fundente y el depósito de soldadura. Un arco corto se define como la distancia

desde la punta del electrodo al depósito de soldadura, siendo menor de 0,3175 cm (0,125 pulgadas), y estando preferentemente comprendida entre 0,051 y 0,116 cm (0,020 y 0,040 pulgadas). La relación Nb:Si en el depósito de soldadura se mantiene deseablemente entre 5:1 y 7:1 para una buena resistencia al agrietamiento en el depósito de soldadura. La fabricación de recubrimientos de fundente para electrodos de soldadura es bien conocida en la técnica y no precisa ser descrita con detalle en el presente documento. El recubrimiento de fundente de la presente invención contiene fluoruros, óxidos, carbonatos y una mezcla de compuestos intermetálicos seleccionados, tal como se ha mencionado en el presente documento.

En resumen, la presente invención se refiere a una soldadura de Ni-Cr-Fe que consiste, en % en peso, en: 20-31 de Cr, 6,5-9 de Fe, 0,01-0,04 de C, 2,5-3,5 de Mn, 1-3 de Nb, hasta 3 de Ta, 1-3 de (Nb+Ta), 0,01-0,50 de Ti, preferentemente 0,10-0,50 de Ti, 0,0005-0,004 de B, < 0,50 de Si, máx. 0,50 de Al, preferentemente máx. 0,50 de Cu, preferentemente < 0,20 de Cu, < 1,0 de W, < 1,0 de Mo, < 0,12 de Co, < 0,015 de S, < 0,015 de P, 0,004-0,01 de Mg, y el resto Ni más impurezas ocasionales. La aleación contiene un mínimo del 50% de Ni. Más preferentemente, la aleación contiene 29-31 de Cr, 6,5-9 de Fe, 0,0007-0,004 de B, 2,5-3,5 de Mn, 0,003-0,01 de Zr y mín. 50 de Ni. La invención también incluye un depósito de soldadura de aleación de Ni-Cr-Fe sin diluir que consiste, en % en peso, en: 29-31 de Cr, 6,5-9 de Fe, 0,01-0,04 de C, 2,5-3,5 de Mn, 1-3 de Nb, hasta 3 de Ta, 1-3 de (Nb+Ta), 0,01-0,50 de Ti, preferentemente 0,10-0,50 de Zr, 0,0005-0,004 de B, < 0,50 de Si, máx. 0,50 de Al, preferentemente máx. 0,50 de Cu, preferentemente < 0,20 de Cu, < 1,0 de W, < 1,0 de Mo, < 0,12 de Co, < 0,015 de S, < 0,015 de P, 0,004-0,01 de Mg, y el resto de Ni más impurezas ocasionales. El depósito de soldadura contiene un mínimo del 50 de Ni. El depósito de soldadura contiene también preferentemente 0,0007-0,003 de B, 0,001-0,01 de Zr y mín. 50 de Ni. Aún más preferentemente, el depósito de soldadura contiene 0,0005-0,002 de B, 0,001-0,01 de Zr y mín. 60 de Ni.

Un procedimiento preferido para obtener un depósito de soldadura según la presente invención comprende las etapas que consisten en proporcionar un electrodo cubierto con fundente de Ni-Cr-Fe o un alambre de Ni-Cr-Fe con un fundente asociado al mismo y fundir dicho electrodo o alambre en una etapa de soldadura utilizando una técnica de arco corto, en la que una punta del electrodo o alambre está separada menos de 0,3175 cm (0,125 pulgadas) del depósito de soldadura a fin de obtener un depósito de soldadura que consiste, en % en peso, en: 29-31 de Cr, 6,5-9 de Fe, 0,01-0,04 de C, 2,5-3,5 de Mn, 1-3 de Nb, hasta 3 de Ta, 1-3 de (Nb+Ta), 0,01-0,50 de Ti, 0,0005-0,004 de B, < 0,50 de Si, máx. 0,50 de Al, < 0,50 de Cu, < 1,0 de W, < 1,0 de Mo, < 0,12 de Co, < 0,015 de S, < 0,015 de P, 0,004-0,01 de Mg, un mínimo de 50 de Ni y el resto Ni más impurezas ocasionales. La separación entre la punta del electrodo o alambre y el depósito de soldadura está comprendida preferentemente entre 0,051 y 0,116 cm (entre 0,020 y 0,040 pulgadas). La etapa de soldadura según la presente invención se lleva a cabo preferentemente mediante un procedimiento de arco metálico protegido. En el presente procedimiento, el fundente comprende preferentemente una mezcla de uno o más de entre Ni, Mg y Si, y produce un depósito de soldadura en el que hay una relación de pesos Nb:Si comprendida entre 5:1 y 7:1.

Descripción detallada de la invención

La aleación de soldadura de NiCrFe según la invención tiene suficiente cantidad de níquel más cromo junto con un control considerablemente estricto de los constituyentes químicos secundarios, así como elementos traza, para proporcionar una resistencia adecuada a la corrosión y una excelente resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. Además, la aleación debe ser resistente al agrietamiento de solidificación, al agrietamiento de raíz y al agrietamiento en frío en condiciones de recalentamiento.

Para proporcionar resistencia al agrietamiento de solidificación, la aleación debe tener una solubilidad adecuada para sus elementos de aleación y una diferencia pequeña entre la temperatura de liquidus y la temperatura de solidus. Además, debe presentar niveles bajos de azufre, fósforo y otros elementos de punto de fusión bajo, y debe contener niveles mínimos de elementos que forman fases de punto de fusión bajo en la aleación.

La resistencia al agrietamiento en frío se controla mediante el aumento de la resistencia a alta temperatura y la ductilidad en los límites de los granos. Esto se logra mediante la cuidadosa combinación de niobio, zirconio y boro, de acuerdo con los límites de la presente invención. El niobio debe restringirse para evitar la formación de fases secundarias, a la vez que contribuye a la resistencia de los límites de grano en estado sólido. El niobio también es necesario para la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. El boro contribuye a la resistencia de los límites de grano y mejora la ductilidad en caliente, pero, en cantidades más elevadas que las especificadas en la presente invención, resulta perjudicial para la resistencia al agrietamiento en caliente. El zirconio mejora la resistencia en estado sólido y la ductilidad en los límites de grano y mejora la resistencia a la oxidación en los límites de grano. En cantidades más elevadas que las especificadas en la presente invención, el zirconio contribuye al agrietamiento en caliente. Para cantidades de boro y zirconio inferiores a las especificadas en la presente invención, es proporcionada una resistencia relativamente pequeña al agrietamiento en frío. Si se añade únicamente boro, se observa una mejora muy pequeña de la resistencia al agrietamiento en frío, pero, añadiendo boro junto con zirconio en las cantidades especificadas en la presente invención, se elimina sustancialmente el agrietamiento en frío.

Los expertos en la materia de las soldaduras de aleación de níquel apreciarán fácilmente que las exigencias de calidad en las soldaduras destinadas a las plantas nucleares incluyen la resistencia al agrietamiento en caliente, al

agrietamiento en frío, al agrietamiento por flexión, al agrietamiento de raíz y al agrietamiento de cráteres. Actualmente, los productos existentes con la clasificación NiCrFe-7 ofrecen diferentes niveles de resistencia a la mayoría de estos tipos de agrietamiento, pero siguen siendo propensos a sufrir DDC. La presente invención está diseñada para proporcionar una solución para el DDC y una resistencia mejorada al agrietamiento de cráteres, lo que le proporciona capacidad para ser soldada con el procedimiento de arco metálico protegido (SMAW). El agrietamiento por pérdida de ductilidad es un fenómeno caracterizado por el agrietamiento de los límites de grano, que se produce en estado sólido a temperaturas muy por debajo de la temperatura de solidus de aleaciones y soldaduras completamente austeníticas de NiCrFe. Se cree que el mismo está relacionado con fenómenos de fluencia a temperaturas elevadas y, en consecuencia, se añaden pequeñas cantidades de boro y zirconio a fin de mejorar la resistencia de los límites de grano y la ductilidad. Los ensayos utilizados para evaluar los tipos de agrietamiento anteriores son:

(1) Ensayo de líquidos penetrantes en depósitos de recubrimiento de soldadura a fin de evaluar el agrietamiento en caliente y el agrietamiento de cráteres;

(2) Se seccionan, se someten a ataque químico y se evalúan a 60x una serie de perforaciones realizadas en el recubrimiento para soldaduras entre tubos y placa de tubos y reparaciones simuladas a fin de verificar la presencia de DDC y otros indicios de agrietamiento en caliente;

(3) A fin de evaluar el agrietamiento de raíz, se suelda una placa maciza de aleación Inconel Alloy 690 a lo largo de un lado del recubrimiento de soldadura con una soldadura de borde permanente a fin de simular las soldaduras entre tubos y placa de tubos. Esta soldadura se secciona, se pule, se somete a ataque químico y se observa a 60x en diversos puntos a lo largo de su longitud a fin de comprobar la tendencia al agrietamiento de raíz;

(4) También se cortan codos laterales transversales con un grosor estándar de 0,9525 cm (3/8 de pulgada) del recubrimiento de soldadura y se doblan 180° alrededor de un mandril 2T. A continuación, se examina en la superficie exterior del codo que se ha alargado aproximadamente un 20% la presencia de grietas o "fisuras" de flexión, registrándose el número de fisuras y su tamaño para cada codo.

En la siguiente tabla 1 se muestran una serie de composiciones químicas de depósito de soldadura. Cada composición química de depósito de soldadura está compuesta aproximadamente por un 30% de Cr, un 58% de Ni y un 8% de Fe, con diferentes cantidades de Nb, Mn y otros elementos menores. En la tabla, debajo de cada composición, se indican abreviadamente los resultados de los ensayos anteriores. La tabla y los resultados se explican hasta cierto punto por sí mismos, pero el examen del boro y el zirconio frente al DDC o el agrietamiento en frío pone de manifiesto que, sin uno o sin ninguno de ellos, el agrietamiento en frío se produce con regularidad, mientras que con un contenido de boro comprendido entre el 0,0005% y el 0,004%, y un contenido de zirconio comprendido entre el 0,0003% y el 0,02%, se evita el agrietamiento en frío. También cabe destacar que, con niveles suficientes de Nb y Mn, junto con un control adecuado de otros elementos menores, se evita el agrietamiento en caliente. Una ventaja adicional de la adición de boro y zirconio con mayores niveles de Nb y Mn consiste en que se pueden reducir los niveles de Al, lo que mejora la resistencia al agrietamiento de cráteres. El examen de la tabla 1 en las designaciones de los números de lote 83F8 arco corto y 76F9HTG pone de manifiesto las composiciones químicas óptimas de los depósitos de los electrodos para obtener unos depósitos de soldadura de la máxima calidad. La composición química sin diluir depositada mediante el proceso SMAW según la presente invención es la siguiente: preferentemente, por lo menos un 48% de Ni; 27% a 31 % de Cr; 6% a 11% de Fe; 1% a 3% de Nb; 1,5% a 4% de Mn; 0,01 a 0,04% de C; 0,005 a 0,01 de Mg; menos de un 0,015% de S; menos de un 0,015% de P; 0,0005% a 0,004% de B; 0,0003% a 0,02% de Zr; 0,01% a 0,50% de Ti; y máx. un 0,50% de Al. Entre otras funciones, el Nb y el Ta forman carburos primarios (a partir de la masa fundida) que tienden a controlar el tamaño de grano y pinzan los límites de grano durante la solidificación y el enfriamiento, de tal modo que se genera una mayor tortuosidad en los límites de los granos. Los límites de grano tortuosos resultan beneficiosos para reducir la tendencia al DDC (agrietamiento por pérdida de ductilidad) durante la soldadura. Las especificaciones de la AWS a las que se hace referencia en la presente memoria contienen la columna titulada Nb + Ta. Históricamente, estos elementos se han agrupado porque se presentan juntos de forma natural en la corteza terrestre, y, antes del aumento de las aplicaciones electrónicas, no se invertían enormes esfuerzos para extraer todo el Ta del Nb. Debido a que se presentan juntos y tienen un comportamiento parecido, se agrupan en dichas listas. Los dos tienen una temperatura de fusión muy elevada, pero el niobio es la mitad de denso que el tántalo. Los dos presentan una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, y los dos tienen parámetros reticulares idénticos (máxima aproximación de los átomos). Por consiguiente, el resultado práctico de estas observaciones es que, debido al coste extremadamente elevado del tántalo, el mismo no se utiliza con frecuencia como una adición junto al niobio. El niobio es la mitad de denso que el tántalo. Esto provoca que el Ta sea aproximadamente la mitad de eficaz que el niobio como formador de carburos. Mientras que el Ta puede ser un formador de carburos más agresivo, se requeriría el doble de cantidad, en % en peso, para proporcionar el mismo número de átomos que con el niobio.

ES 2 386 890 T3

Las propiedades mecánicas típicas obtenidas con este material de depósito de soldadura según la presente invención, designado "152M", son:

152M - Propiedades mecánicas				
Dureza	TS	0,2% YS	% de alargamiento	% de red. de área
90 R _B	6,6 x 10 ⁸ Pa (96 ksi)	4,1 x 10 ⁸ Pa (60 ksi)	35%	45%

5

TABLA 1

VECTORES INCONEL CF152		Alambre Central Y9570									
ELEMENTO	1005htg	1008htg	1011htg	1018htg	1022htg	1023htg	1024htg	1038htg	152	36F7	
C	0.03	0.05	0.04	0.02	0.033	0.051	0.04	0.06	0.04	0.04	
Mn	1	0.96	0.83	0.92	0.84	2.11	4.58	3.32	4.58	3.19	
Fe	9.29	9.76	12.86	8.5	9.77	13.25	9.59	14.81	9.59	10.88	
S	0.006	0.006	0.005	0.001	0.0054	0.0044	0.004	0.006	0.004	0.003	
Si	0.37	0.73	0.45	0.03	0.23	0.29	0.28	0.3	0.28	0.34	
Cu	0.07	0.08	0.01	0.03	0.067	0.06	0.07	0.07	0.07	0.02	
Ni	56.17	55.76	54.69	60.1	57.36	53.24	53.78	51.7	53.78	54.9	
Cr	31.47	31.1	30.22	30.13	30.25	29.23	29.53	27.72	29.53	28.9	
Al	0.08	0.05	0.22	0.08	0.02	0.03	0.03	0.07	0.03	0.04	
Ti	0.09	0.1	0.13	0.22	0.01	0.04	0.04	0.09	0.04	0.07	
Mg	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	
Co	0.01	0.01	0.01	0.103	0.011	0.006	0.01	0.02	0.01	0.005	
Nb	1.32	1.31	0.67	0.92	1.33	1.6	1.96	1.5	1.96	1.53	
P	0.005	0.005	0.004	0.003	0.005	0.006	0.007	0.008	0.007	0.004	
Zr	0.002	0.002	0.0001	0.006	0.0016	0.009	0.01	0.013	0.009	<0.001	
B	0.0011	0.0013	0.0035	0.004	0.001	0.0012	0.0015	0.0014	0.0012	<0.001	
SB1	0	11	1-1/8, 11-1/32		0	0	0	0	0	3<0.015	
SB2	1<1/16	12	1-1/16, 6-1/32		0	0	0	0	0	5<0.015	
SBTOTA L	0.1524 cm (0.06")	1.7526 cm (0.69")	1.7653 cm (0.695")		0	0	0	0	0	<0.3048 cm (0.12")	
TS	18	26	42		33	3	11	3	3	12	
RC1	0	0	0		0	0	0	0	0	No Test	
RC2	0	0	0		0	0	0	0	0	No Test	
Nb/Si	3.6	1.8	1.5		5.78	5.52	6.45	5.4	6.45	4.5	
Zr/S	0.333333	0.333333	0.02		0.296296	2.045455	2.25	2.564103	2.25	2.166667	
										5NM	

TABLA 1 - CONTINUACIÓN

VECTORES INCONEL CF152		Arco corto	Arco largo	Arco largo	Arco largo	Arco corto	Arco largo	Arco corto	Arco largo	Arco corto	Arco largo	Arco corto	Arco largo	HTG
ELEMENTO	1040htg	22.86 cm (9")	22.86 cm (9")	30.48 cm (12")	83F7	83F7	83F7	83F7	83F7	83F8	83F8	83F8	83F8	76F9
		83F6	83F6	83FS										
C	0.07	0.04	0.029	0.027	0.04	0.04	0.019	0.03	0.03	0.03	0.005	0.005	0.04	
Mn	3.1	3.45	3.25	3.21	3.3	3.3	3.02	3.16	3.16	2.98	2.98	2.98	4.36	
Fe	25.77	8.84	8.75	8.68	8.76	8.76	8.75	8.75	8.75	8.66	8.66	8.66	8.92	
S	0.006	0.006	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.008	0.004	0.002	0.002	0.002	0.003	
Si	0.3	0.32	0.33	0.33	0.3	0.3	0.27	0.3	0.27	0.22	0.22	0.22	0.34	
Cu	0.1	0.04	0.005	0.005	0.04	0.04	0.005	0.04	0.005	0.005	0.005	0.005	0.05	
Ni	44.93	57.08	57	56.8	57.17	57.17	56.5	57.2	56.5	56.7	56.7	56.7	55.46	
Cr	24.07	28.38	28.98	29.22	28.54	28.54	30.13	28.68	30.13	30.23	30.23	30.23	28.46	
Al	0.01	0.04	0.005	0.007	0.04	0.04	0.005	0.04	0.005	0.005	0.005	0.005	0.03	
Ti	0.06	0.04	0.04	0.05	0.06	0.06	0.04	0.07	0.04	0.03	0.03	0.03	0.06	
Mg	0.003	0.005	<0.001	<0.001	0.005	0.005	<0.001	0.006	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.006	
Co	0.02	0.1	0.01	0.01	0.1	0.1	0.006	0.1	0.006	0.1	0.005	0.005	0.09	
Nb	1.35	1.59	1.53	1.64	1.57	1.57	1.27	1.53	1.27	1.17	1.17	1.17	2.12	
P	0.009	0.008	0.001	0.001	0.009	0.009	0.001	0.008	0.001	0.001	0.001	0.001	0.008	
Zr	0.01	0.003	0.0004	0.0005	0.003	0.003	0.0006	0.003	0.0006	0.0004	0.0004	0.0004	0.003	
B	<.001	0.002	0.0007	0.0007	0.002	0.002	0.0008	0.002	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.001	
SB1	0			0	2<1/32	2<1/32	0	2<1/32	0	0	0	0	0	
SB2	0			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
SBTOTAL	0			0	<0.15748 cm (0.062")	<0.15748 cm (0.062")	0	<0.15748 cm (0.062")	0	<0.15748 cm (0.062")	0	0	0	
TS	14	No Test	No Test	No Test	2	2	9	1	9	1	23	23	0	
RC1	0	No Test	No Test	No Test	No Test	No Test	0	No Test	0	No Test	0	0	No Test	
RC2	0	No Test	No Test	No Test	No Test	No Test	0	No Test	0	No Test	0	0	No Test	
Nb/Si	4.5	4.96875	4.636364	4.968697	5.233333	5.233333	4.703704	5.1	4.703704	5.1	5.318182	5.318182	6.235294	
Zr/S	1.66667	0.5	0.1	0.125	0.6	0.6	0.15	0.375	0.15	0.375	0.2	0.2	1	
	7.5NM	7.5NM												

En resumen, es posible obtener la beneficiosa resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión del níquel más 30% de Cr sin sufrir las consecuencias negativas del DDC mediante la aplicación de la presente invención. La composición de la aleación se ha equilibrado a fin de minimizar la porosidad y el agrietamiento de todos los tipos, y la composición de recubrimiento de fundente se diseña para una mayor comodidad del operador y la capacidad de soldadura fuera de posición para electrodos con un diámetro comprendido entre 0,2381 y 0,3175 cm (3/32 y 1/8 de pulgada).

El desarrollo del electrodo es diferente que el de la patente anterior del presente inventor, la US nº 6.242.113 (INCONEL WE 52M), debido a la utilización de productos químicos fundentes y aglutinantes de silicato en el recubrimiento del electrodo. Habitualmente, la utilización de aglutinantes de silicato de sodio y a veces de potasio aumenta la cantidad de silicio en el depósito de soldadura, que tiende a aumentar la tendencia al agrietamiento. La medida que se adopta para contrarrestar la presencia del silicio es la incorporación de niobio adicional. Para las aleaciones del tipo níquel-cromo, resulta preferido utilizar una relación Nb:Si comprendida aproximadamente entre 5:1 y 7:1 para una buena resistencia al agrietamiento. La segunda fila de datos de la tabla 1 considerada desde el final presenta una relación Nb:Si calculada para las diversas aleaciones candidatas. Las siguientes seis filas consideradas desde el final son diversos resultados de las pruebas de calidad: SB = curvaturas laterales, siendo SB1 y SB2 la muestra real de curvatura seguida por el número de fisuras y a veces las longitudes individuales de las mismas. La SB total se indica en centímetros, con sus respectivos valores en pulgadas entre paréntesis, y es la suma total de longitudes de fisura en las dos curvaturas laterales. TS = placa de tubos. Son las soldaduras simuladas de la placa de tubos, que se llevaron a cabo del siguiente modo: en primer lugar, se deposita una capa del metal de soldadura del material que se evalúa, se realizan perforaciones simuladas de placa de tubos (pero sin los tubos) y a continuación se realizan soldaduras GTAW alrededor de la parte superior de las perforaciones a fin de simular las soldaduras entre tubos y placa de tubos. A continuación, la placa se secciona a través de las líneas centrales de las perforaciones a fin de exponer secciones transversales de las soldaduras simuladas. Las muestras se pulen, se someten a ataque químico y se examinan a 60x con el fin de identificar agrietamientos. Las grietas de tipo TS se interpretan como DDC/agrietamientos en frío (agrietamientos por pérdida de ductilidad). Si bien no todas las grietas muestran indicios clásicos de DDC, la mayoría lo hacen y se consideran DDC a la tensión más baja posible para provocar el DDC. RC1 y RC2 son una medida de la tendencia al agrietamiento de raíz en las soldaduras entre tubo y placa de tubos.

Las siguientes dieciséis filas ascendentes de la tabla 1 son los análisis químicos para los diversos ejemplos de depósito de soldadura con electrodo revestido. El estudio se inició con el objetivo de alcanzar la relación Nb:Si mencionada anteriormente debido a los elevados contenidos de silicio que normalmente existen en las soldaduras con electrodos revestidos (SMAW). Anteriormente, en el estudio se evaluaron diversas maneras de introducir B y Zr en los depósitos, y se determinó que era prácticamente imposible controlar las pequeñas cantidades necesarias para que fueran eficaces mediante adiciones de recubrimiento de fundente. Por consiguiente, el presente estudio se inició utilizando un alambre central descubierto (designado Y9570 en la tabla 1) con B (0,004%) y Zr (0,006%) en el alambre central. El estudio básico se inició estableciendo los electrodos revestidos de fundente y evaluando a continuación la tendencia al agrietamiento. Los ejemplos designados 1005, 1008, 1011 y 1018 son primeros ejemplos de electrodos revestidos que no contenían B, Zr ni Mg en el depósito. Se cree, por experiencia, que las adiciones de B y Zr en el alambre central se arrancan del depósito, lo que se produce por simple oxidación durante el proceso de soldadura. En el ejemplo 1018, se llevaron a cabo adiciones de níquel-magnesio al recubrimiento de fundente, y en los ejemplos 1022, 1023 y 1024, se evaluaron las adiciones de níquel-zirconio. Fue fortuito que no apareciera agrietamiento de tipo TS en el ejemplo 1023 a pesar de la ausencia de magnesio. Níquel-magnesio y níquel-zirconio estaban presentes en el recubrimiento de fundente de los ejemplos 1018 a 1024, ya que se sabe que el magnesio y el zirconio son antioxidantes muy fuertes. Se añaden como aleaciones de níquel a fin de mantener su potencial antioxidante durante el proceso. A pesar de la adición de NiMg en el ejemplo 1018, no se detectó Mg en el análisis del depósito de soldadura. Probablemente, esto se debe a la no utilización de una técnica de longitud de "arco corto" (que se conoció posteriormente). Se observa un pequeño incremento de hasta un 0,009 a 0,01% en los depósitos de Zr de los ejemplos 1022, 1023 y 1024; sin embargo, el agrietamiento continuó en la categoría TS (DDC). El contenido de níquel-magnesio en el fundente se incrementó en el ejemplo 1038 al 5% y en el ejemplo 1040 al 7,5%, que fueron recompensados con un 0,003% retenido en los depósitos de soldadura. En estas muestras, se puso de manifiesto que sólo el ejemplo 1023, con B = 0,0015% y Zr = 0,01%, y el ejemplo 1038, con B = 0,0014% y Zr = 0,013%, tenían buenos resultados de TS (0 y 3 respectivamente). Basándose a estos resultados, se decidió llevar a cabo ciclos de producción "piloto" con diversos diámetros. Inicialmente, se preparó el lote 76F9 utilizando un 7,5% de NiMg en el flujo y no aparecieron grietas de tipo TS, conservándose Mg = 0,006%, Zr = 0,003% y B = 0,001% en el depósito, lo que supuso un resultado favorable. A continuación se prepararon los lotes adicionales 83F5, 83F6, 83F7 y 83F8, todos ellos con la misma mezcla húmeda de fundente que contenía un 7,5% de NiMg. Tras la extrusión y la cocción de los electrodos revestidos con fundente, se llevaron a cabo ensayos y, muy sorprendentemente, se encontraron 9 grietas de tipo TS en el lote 83F7 y 23 grietas de tipo TS en el lote 83F8. Tras los análisis químicos, resultó también sorprendente que no se había retenido B, Zr ni Mg en los depósitos de soldadura. Los ciclos de prueba se volvieron a evaluar y se puso de manifiesto la importancia de mantener una longitud de arco corta durante la soldadura. Se concluyó que esta técnica de arco corto ayuda a proteger los antioxidantes en los productos y permite la retención de Mg, B y Zr en los depósitos. Compárese el lote 83F8 con arco corto con el lote 83F8 con arco largo, y compárense el número de grietas de tipo TS de 23, con arco largo, y de 1, con arco corto. Análogamente, si se compara el lote 83F7 con arco largo con el de arco corto, se encuentran 9

ES 2 386 890 T3

grietas de tipo TS para el arco largo y 2 para el arco corto. Nótese asimismo que el B, el Zr y el Mg retenidos en los depósitos se encuentran dentro de los intervalos deseados para los lotes 83F6, 83F7, 83F8 con arco corto, 76F9.

5 Un "arco corto" se define como la distancia desde la punta del electrodo al depósito de soldadura, siendo menor de 0,3175 cm (0,125 pulgadas), y estando preferentemente comprendida entre 0,051 y 0,116 cm (0,020 y 0,040 pulgadas). Un "arco largo" es mayor de 0,3175 cm (0,125 pulgadas).

10 De este modo, controlando la relación preferida Nb:Si entre 5:1 y 7:1 en el depósito y utilizando una técnica de soldadura con arco corto, se alcanzó el análisis deseado de B, Zr y Mg en el depósito de soldadura.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aleación de soldadura de Ni-Cr-Fe constituida, en % en peso por: 29-31 de Cr, 6,5-9 de Fe, 0,01-0,04 de C, 2,5-3,5 de Mn, 1-3 de Nb, hasta 3 de Ta, 1-3 (de Nb+Ta), 0,01-0,50 de Ti, 0,0005-0,01 de Zr, 0,0005-0,004 de B, < 0,50 de Si, máx. 0,50 de Al, < 0,50 de Cu, < 1,0 de W, < 1,0 de Mo, < 0,12 de Co, < 0,015 de S, < 0,015 de P, 0,004-0,01 de Mg, el resto de Ni con un mínimo de 50 de Ni más impurezas ocasionales.
- 10 2. Depósito de soldadura de aleación de Ni-Cr-Fe sin diluir constituido en % en peso por: 29-31 de Cr, 6,5-9 de Fe, 0,01-0,04 de C, 2,5-3,5 de Mn, 1-3 de Nb, hasta 3 de Ta, 1-3 (de Nb+Ta), 0,01-0,50 de Ti, 0,0005-0,01 de Zr, 0,0005-0,004 de B, < 0,50 de Si, máx. 0,50 de Al, < 0,50 de Cu, < 1,0 de W, < 1,0 de Mo, < 0,12 de Co, < 0,015 de S, < 0,015 de P, 0,004-0,01 de Mg, el resto de Ni con un mínimo de 50 de Ni más impurezas ocasionales.
- 15 3. Depósito de soldadura según la reivindicación 2, que contiene 0,0007-0,003 de B y 0,001-0,01 de Zr.
- 15 4. Depósito de soldadura según la reivindicación 2, que contiene 0,0005-0,002 de B, 0,001-0,09 de Zr y mín. 50 de Ni.
- 20 5. Procedimiento para producir un depósito de soldadura, que comprende las etapas que consisten en proporcionar un electrodo cubierto con fundente de Ni-Cr-Fe o un alambre de Ni-Cr-Fe con un fundente asociado al mismo, y fundir dicho electrodo o alambre en una etapa de soldadura utilizando una técnica de arco corto, en el que una punta del electrodo o alambre está separada menos de 0,3175 cm (0,125 pulgadas) del depósito de soldadura, a fin de producir un depósito de soldadura constituido en % en peso por: 29-31 de Cr, 6,5-9 de Fe, 0,01-0,04 de C, 2,5-3,5 de Mn, 1-3 de Nb, hasta 3 de Ta, 1-3 (de Nb+Ta), 0,01-0,50 de Ti, 0,0005-0,01 de Zr, 0,0005-0,004 de B, < 0,50 de Si, máx. 0,50 de Al, < 0,50 de Cu, < 1,0 de W, < 1,0 de Mo, < 0,12 de Co, < 0,015 de S, < 0,015 de P, 0,004-0,01 de Mg, el resto de Ni con un mínimo de 50 de Ni más impurezas ocasionales.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la separación entre la punta del electrodo o alambre y el depósito de soldadura es de 0,0508 a 0,116 cm (0,02 a 0,04 pulgadas).
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la etapa de soldadura se lleva a cabo utilizando el procedimiento de arco metálico protegido.
8. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el fundente comprende una mezcla de Ni, Mg y Si, y produce un depósito de soldadura en el que una relación de pesos Nb:Si es de 5:1 a 7:1.