

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 027**

51 Int. Cl.:

**C22C 19/05** (2006.01)

**B23K 35/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2007 E 07813091 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013 EP 2059620**

54 Título: **Aleación de soldadura y artículos para su uso en soldeo, conjuntos soldados y procedimiento para producir conjuntos soldados**

30 Prioridad:

**08.08.2006 US 836316 P**

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

**13.05.2013**

73 Titular/es:

**HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION (50.0%)**  
**3200 Riverside Drive**  
**Huntington, WV 25705 , US y**  
**AREVA NP INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KISER, SAMUEL, D.;**  
**BAKER, BRIAN, A. y**  
**WASKEY, DAVID, E.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 403 027 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

Aleación de soldadura y artículos para su uso en soldeo, conjuntos soldados y procedimiento para producir conjuntos soldados

### Antecedentes de la invención

#### 5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a una aleación de soldadura de níquel, cromo, hierro, molibdeno, niobio, a artículos fabricados a partir de la misma para su uso en la producción de conjuntos soldados, y a conjuntos soldados y a procedimientos para producir estos conjuntos soldados.

#### 2. Descripción de la técnica relacionada

10 Hasta ahora, en diversas aplicaciones de soldeo, lo que incluye los equipos usados en la generación de potencia nuclear, se requieren unos conjuntos soldados que proporcionan resistencia a diversos fenómenos de fisuración. Esto incluye no solo la fisuración por corrosión bajo tensiones intergranular ("IGSCC") sino también la fisuración en caliente, la fisuración en frío (DDC) y la fisuración de la raíz.

15 Durante las vidas de los equipos de generación de potencia nuclear comerciales y militares, la industria nuclear ha sustituido la primera generación de aleaciones de níquel, que tenía solo un 14-15 % de cromo, por una familia que contiene ahora aproximadamente un 30 % de cromo. Esta familia de aleaciones es virtualmente inmune a la IGSCC, pero se han descubierto otras cuestiones acerca de los productos de soldeo de la misma familia. Los productos de soldeo con un 30 % de cromo inicial (UNS N06052) contienen aproximadamente un 0,50 % de Al y un 0,50 % de Ti y tienen una capacidad de soldeo general razonablemente buena. No obstante, el contenido de aluminio casi siempre contribuye a las impurezas de óxido flotante en muchos de los cordones de soldadura a pesar de los esfuerzos escrupulosos para proporcionar una excelente protección por gas. Estos óxidos, si no se eliminan por rectificado, a menudo se abrirán camino hasta el interior de las soldaduras por pluricordón y aparecerán como unas inclusiones que pueden detectarse mediante procedimientos de inspección ultrasónica o radiografía. Esta circunstancia no es aceptable cuando se encuentra durante la reparación de componentes de planta nuclear operativos que están radiactivamente "calientes". Además, los depósitos fabricados usando estos productos de soldeo son susceptibles de fisuración por reducción de ductilidad ("DDC").

20 A principios del siglo XXI, se introdujo una nueva familia de productos de soldeo de aleación de níquel con un 30 % de cromo que abordó estas cuestiones. Esta familia de aleaciones (UNS N06054) mostraba unos contenidos de aluminio y titanio reducidos y presentaba adiciones de boro, zirconio y niobio. Estos productos eran capaces de producir unos depósitos de soldadura muy puros, sin las impurezas de óxido flotante de la familia anterior. Además, los mismos proporcionaban una resistencia a DDC mejorada, pero bajo condiciones de forma de cordón desfavorables y una entrada de calor muy elevada por unidad de volumen de metal de soldadura añadido, se encontraron fisuras por DDC ocasionales. Esta familia también mostraba una resistencia a "fisuración de la raíz" y a fisuración por solidificación tal como se describe en la patente de los Estados Unidos con N° 6.242.113 a nombre de Kiser. El documento WO 2005 070 612 no revela el Mo.

30 La presente invención supera los inconvenientes de la técnica anterior proporcionando una aleación de soldadura de níquel, cromo, hierro, molibdeno, niobio y conjuntos soldados fabricados a partir de la misma que proporcionan la resistencia y la resistencia a la corrosión deseadas, además de resistencia a fisuración por solidificación, a DDC, a fisuración de la raíz, así como a fisuración por corrosión bajo tensiones. Adicionalmente, la presente invención proporciona una aleación de soldadura del tipo de níquel, cromo, hierro, molibdeno, niobio de una variedad de formas que está adaptada, en particular, para su uso en la fabricación y reparación de los equipos usados en la generación de potencia nuclear.

### Sumario de la invención

45 De acuerdo con la invención, se proporciona una aleación de níquel, cromo, hierro, molibdeno, niobio para su uso en la producción de depósitos de soldadura. También se hace referencia a la aleación en el presente documento simplemente como una aleación de Ni-Cr-Fe. La aleación comprende, en porcentaje en peso, de un 28,5 a un 31,0 % de cromo; de un 0 a un 11 % de hierro, preferentemente de un 7,0 a un 10,5 % de hierro; menos de un 1,0 % de manganeso, preferentemente de un 0,05 a un 0,35 % de manganeso; de un 2,1 a un 4,0 % de niobio más tantalio, preferentemente de un 2,1 a un 3,5 % de niobio más tantalio, y más preferentemente de un 2,2 a un 2,8 % de niobio más tantalio; de un 1,0 a un 6,5 % de molibdeno, y más preferentemente de un 3,0 a un 5,0 % de molibdeno; menos de un 0,50 % de silicio, preferentemente de un 0,05 a un 0,30 % de silicio; de un 1,0 a un 6,5 % de titanio; de un 0 a un 0,25 % de aluminio; menos de un 0,02 % de cobre; menos de un 1,0 % de tungsteno; menos de un 0-12 % cobalto; menos de un 0,10 % de zirconio; menos de un 0,01 % de azufre; menos de un 0,01 % de boro, preferentemente menos de un 0,0015 % de boro, y más preferentemente menos de un 0,001 % de boro; menos de un 0,03 % de carbono; menos de un 0,02 % de fósforo; de un 0,002 a un 0,015 % de magnesio más calcio, y el resto níquel e impurezas secundarias.

La aleación muestra una resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensiones adecuada a la vista del contenido de cromo. La aleación puede encontrarse en forma de un depósito de soldadura, un electrodo de soldadura, un electrodo de soldadura en forma de alambre o tira con una cubierta de fundente, un electrodo de soldadura en forma de vaina con un núcleo de fundente, un recubrimiento de depósito de soldadura o un conjunto soldado que comprende un sustrato de aleación, tal como acero con un recubrimiento de la aleación de la invención. La aleación de la presente invención puede usarse en un procedimiento para producir un depósito de soldadura o conjunto soldado en forma de un electrodo recubierto con fundente usado para producir un depósito de soldadura que incluye el soldeo realizado mediante soldeo por arco eléctrico sumergido o soldeo por electroescoria. Un conjunto soldado de la presente invención puede encontrarse en forma de placa tubular de un reactor nuclear. La aleación puede usarse adicionalmente como un artículo para producir un conjunto soldado, encontrándose el artículo en forma de alambre, tira, lámina, varilla, electrodo, polvo aleado previamente o polvo elemental. De acuerdo con la presente invención, el procedimiento para producir el depósito de soldadura puede incluir la producción de un electrodo recubierto con fundente fabricado a partir de la aleación anteriormente definida de un alambre de níquel/ cromo o un alambre de níquel/ cromo/ hierro y la fusión del electrodo para producir un depósito de soldadura.

### 15 **Breve descripción del dibujo**

La figura 1 es una microfotografía de una aleación de la presente invención que muestra la microestructura de límites de grano sinuosos preferente.

### **Descripción detallada de la invención**

20 La aleación de soldadura de NiCrFeMoNb de acuerdo con la invención (a la que también se hace referencia en el presente documento como una aleación de Ni-Cr-Fe) tiene suficiente cromo junto con un control considerablemente estricto de los constituyentes químicos secundarios, así como de los elementos traza, para proporcionar una resistencia a la corrosión adecuada y una resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensiones excelente. Además, la aleación es resistente a fisuración por solidificación, a la fisuración de la raíz, y a DDC bajo condiciones de calentamiento y de recalentamiento adversas. La aleación de soldadura de la presente invención está diseñada también para proporcionar resistencia a fisuración por DDC bajo condiciones tanto de alta como de baja dilución de hierro.

30 Con el fin de conferir resistencia a fisuración por solidificación, la aleación debería tener una solubilidad adecuada para sus elementos de aleación y un estrecho intervalo de temperatura de *liquidus* a *solidus*. Asimismo, esta debería tener unos bajos niveles de azufre, fósforo y otros elementos de bajo punto de fusión, y debería contener unos niveles mínimos de elementos que formen fases de bajo punto de fusión en la aleación.

35 La resistencia a DDC se controla aumentando la ductilidad y la resistencia a temperaturas elevadas en los límites de grano y creando unos límites de grano de forma irregular, a los que se hace referencia en el presente documento como "límites de grano sinuosos". La buena resistencia y ductilidad de los límites de grano se proporciona mediante boro, zirconio y niobio dentro de los límites de la invención. Mientras que el boro y el zirconio toman parte al nivel de los límites de grano, el zirconio tiende a desoxidar los límites mientras que el boro ayuda a controlar la morfología de los carburos. Con suficiente niobio para formar carburos de tipo MC tanto primario como secundario, unos niveles más bajos de boro tienden a reforzar la formación de carburos de tipo MC y a reducir la tendencia a la fisuración por solidificación. Asimismo, menos de un 0,015 % y preferentemente menos de un 0,001 % de boro retrasa la formación de carburos  $M_{23}C_6$  reduciendo la temperatura de *solvus* del  $M_{23}C_6$  y ralentizando la velocidad de reacción lo que, a su vez, reduce la tendencia a la fisuración. Véase la tabla I. Tal como se menciona anteriormente, todos los porcentajes composicionales se expresan en el presente documento en % en peso.

45 El inicio de la formación de carburos MC tiene lugar, habitualmente, en la masa fundida líquida. No obstante, este puede tener lugar en un intervalo tan bajo como de 1150 °C a 1200 °C. Esto proporciona suficiente tiempo tras el enfriamiento del cordón de soldadura para que estos carburos MC fijen los límites de grano migrantes en una multitud de puntos que obligan a que los límites migrados sean muy irregulares o sinuosos. Mediante la sustitución de los límites de grano largos y rectos (que presentan tendencia a DDC) por unos límites de grano sinuosos, se produce una red de enclavamiento mecánico que proporciona una resistencia a DDC sobresaliente. Véase la figura 1. El molibdeno es un eliminador para el boro y se sabe que forma  $Mo_2B$ , un precipitado de tipo MC. También se sospecha que el molibdeno desempeña el papel de un catalizador en su contribución hacia el control del tamaño y la dispersión de carburos MC, mientras que no toma parte directamente en la formación de carburos del tipo MC. Por lo tanto, el niobio y el molibdeno, mediante sus reacciones con el carbono y el boro, respectivamente, forman los precipitados que fijan los límites de grano migrantes que dan como resultado la formación de la microestructura de límites de grano sinuosos que crea la resistencia a DDC durante el enfriamiento del baño de fusión de la soldadura. Debido a que se sabe que el titanio, el tantalio y el tungsteno forman carburos de tipo MC, se prevé que sea factible la sustitución parcial del niobio, a un nivel atómico, por uno o más de estos elementos. El boro y el zirconio a unos niveles más elevados que los prescritos por los límites de la composición de la aleación de la invención son perjudiciales y contribuyen a la fisuración por solidificación debido a su supresión del *solidus* (temperatura de congelación final del último líquido en congelarse).

## ES 2 403 027 T3

Se cree que un ensayo de "Deformación Hasta Fractura", desarrollado por la Universidad del Estado de Ohio, representa un procedimiento válido y cuantificable de determinación de cualquier refuerzo a la resistencia a DDC. Este ensayo se describe en la edición de diciembre de 2003 de Welding Journal, págs. 355-S a 364-S. Este ensayo mide el grado de DDC como una función de la deformación a temperatura constante. El número de fisuras para una deformación fija se mide de forma metalográfica. Los resultados de varias composiciones comparativas se muestran en la tabla II junto con unos datos seleccionados que muestran la resistencia a fisuración en caliente. La resistencia a fisuración de la raíz se mejora mediante la presente invención manteniendo un contenido bajo de aluminio, titanio, y manganeso junto con unas cantidades controladas de boro, silicio y zirconio. La invención proporciona resistencia a fisuración por solidificación, a DDC y a fisuración por corrosión bajo tensiones en virtud de estas cantidades de aluminio, titanio, zirconio, boro, silicio y cromo equilibradas en la matriz de níquel. Se mantiene un contenido bajo de aluminio y de titanio para combatir la formación de óxido flotante y para reducir la tendencia a la fisuración de la raíz. No obstante, incluso una pequeña cantidad de titanio es beneficiosa para ayudar a resistir la IGSCC. Unos niveles de manganeso más bajos ayudan a reducir la tendencia a la fisuración de la raíz y son admisibles con los bajos niveles de azufre que pueden conseguirse con el procedimiento de fusión de AOD + ESR. Adicionalmente, unos niveles de manganeso de menos de un 1,0 % y preferentemente de menos de un 0,40 % tienden a suprimir la formación de carburos  $M_{23}C_6$  casi del mismo modo que el boro. Véase la tabla I, la cual revela solo aleaciones comparativas.

Tabla I.

SOLVUS DE CARBURO $M_{23}C_6$ PARA COMPOSICIONES MODELO, DETERMINADO USANDO SOFTWARE PREDICTIVO*												
Aleación	Ni	Al	Cr	Fe	Mn	Nb	Si	Ti	B	C	N	Solvus de $M_{23}C_6$ , °F
Base	resto	0,1	30	8	0,2	0,2	0,12	0,2	0,0005	0,02	0,02	1937
Base + 0,002 B	resto	0,1	30	8	0,2	0,2	0,12	0,2	0,0005	0,02	0,02	1974
Base + 2 Mn	resto	0,1	30	8	0,2	0,2	0,12	0,2	0,0005	0,02	0,02	1962
Base + 2,5 Nb	resto	0,1	30	8	0,2	0,2	0,12	0,2	0,0005	0,02	0,02	1654
Base + 4 Mo + 2,5 Nb	resto	0,1	30	8	0,2	0,2	0,12	0,2	0,0005	0,02	0,02	1604

\* Software JMatPro, Versión 3.0, de Sente Software

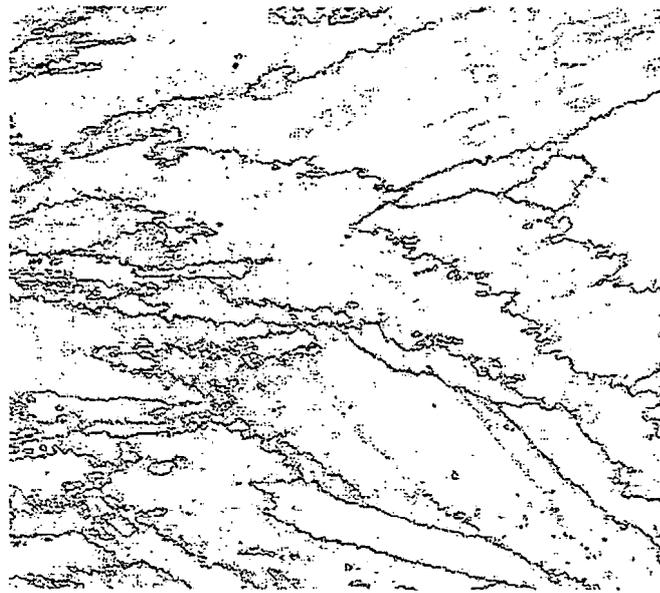
Tabla II.

RENDIMIENTO DE DIVERSOS CALORES EN LA RESISTENCIA A DDC Y A FISURACIÓN EN CALIENTE para composiciones comparativas																						
Calores	Fe	Nb	Ti	Al	Mn	Mo	B	C	Zr	Cr	S	Solvus de $M_{23}C_6$ o $F^{**}$	Ensayos realizados a 950 °C. Número de DDC para cada % de Deformación								Recuento Metalográfico de Fisuras en Caliente	
													1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	8 %	Número Por pulgada <sup>2*</sup> 2,54 cm	Suma de longitudes 2,54 cm	
1	8,22	0,83	0,24	0,11	0,8	0,01	0,003	0,027	0,01	30	0,0006	1904	0	1	2	3	nt	32	nt	> 1"		
2	8,42	0,85	0,21	0,1	0,81	0,02	0,004	0,02	0,015	30	0,0014	1983	0	Nt	5	14	nt	nt	> 99	> 1"		
3	8,33	0,78	0,19	0,13	0,68	0,02	0,001	0,014	0,001	29,5	0,0007	1904	0	3	Nt	16	nt	nt	< 20	< 0,2"		
4	9,03	1	0,2	0,01	0,68	4	0,004	0,02	0,006	30	0,0008	1950	0	0	2	1	nt	2	nt			
5	8,24	2,5	0,2	0,03	0,79	4,1	0,0011	0,02	0,008	30,2	0,001	1580	0	0	0	0	0	0	nt			
6	8,04	0,82	0,19	0,12	0,77	0,01	0,001	0,03	0,008	29,5	0,001	1995								< 20	< 0,2"	

\* = Número de fisuras por pulgada cuadrada en ranuras en v tal cual se sueldan, tal como se mide de forma metalográfica en sección transversal. Las fisuras son la suma tanto de las fisuras por reducción de ductilidad como en caliente.  
nt = no se midió el número de fisuras  
\*\* = Predicho usando el software JMatPro, Versión 3.0, de Sente Software  
Δ l<sup>o</sup> = 2,54 cm,

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una aleación de Ni-Cr-Fe que comprende, en porcentaje en peso: de un 28,5 a un 31,0 % de Cr, hasta un 11 % de Fe, menos de un 1,0 % de Mn, de un 2,1 a un 4,0 % de Nb + Ta, de un 1,0 a un 6,5 % de Mo, menos de un 0,50 % de Si, de un 0,01 a un 0,35 % de Ti, hasta un 0,25 % de Al, menos de un 0,20 % de Cu, menos de un 1,0 % de W, menos de un 0,12 % de Co, menos de un 0,10 % de Zr, menos de un 0,01 % de S, menos de un 0,01 % de B, menos de un 0,03 % de C, menos de un 0,02 % de P, de un 0,002 a un 0,015 % de Mg + Ca, resto Ni más impurezas secundarias.
- 10 2. La aleación de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene de un 7,0 a un 10,5 % de Fe, de un 0,05 a un 0,35 % de Mn, de un 2,1 a un 3,5 % de Nb + Ta, de un 1,0 a un 6,5 % de Mo, de un 0,05 a un 0,30 % de Si y menos de un 0,0015 % de B o que contiene de un 2,2 a un 2,8 % de Nb + Ta, de un 3,0 a un 5,0 % de Mo y menos de un 0,0010 % de B o que contiene de forma nominal aproximadamente un 30 % de Cr, un 8 % de Fe, un 2,5 % de Nb + Ta, un 4 % de Mo, menos de un 0,35 % de Mn, un 0,2 % de Ti, un 0,03 % de Al, un 0,008 % de Zr, un 0,02 % de C y menos de un 0,001 % de B.
- 15 3. La aleación de la reivindicación 1, en un depósito de soldadura o para su uso como un electrodo de soldadura.
4. El electrodo de soldadura de la reivindicación 3, en forma de vaina con un núcleo de fundente.
5. El electrodo de soldadura de la reivindicación 3, en forma de un electrodo recubierto con fundente para su uso en uno de soldeo por arco eléctrico sumergido o soldeo por electroescoria.
6. El electrodo de soldadura de la reivindicación 5, en forma de alambre o varilla.
7. Un artículo para producir un conjunto soldado fabricado a partir de la aleación de la reivindicación 1.
- 20 8. El artículo de la reivindicación 7, en forma de alambre, tira, varilla, electrodo, polvo aleado previamente o polvo elemental.
- 25 9. Un procedimiento para producir un conjunto soldado, que comprende la formación de un electrodo de soldadura de una aleación de Ni-Cr-Fe que comprende, en porcentaje en peso: de un 28,5 a un 31,0 % de Cr, hasta un 11 % de Fe, menos de un 1,0 % de Mn, de un 2,1 a un 4,0 % de Nb + Ta, de un 1,0 a un 6,5 % de Mo, menos de un 0,50 % de Si, de un 0,01 a un 0,35 % de Ti, hasta un 0,25 % de Al, menos de un 0,20 % de Cu, menos de un 1,0 % de W, menos de un 0,12 % de Co, menos de un 0,10 % de Zr, menos de un 0,01 % de S, menos de un 0,01 % de B, menos de un 0,03 % de C, menos de un 0,02 % de P, de un 0,002 a un 0,015 % de Mg + Ca, el resto Ni más impurezas secundarias; y la fusión del electrodo para formar un depósito de soldadura.
- 30 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la aleación contiene de un 7,0 a un 10,5 % de Fe, de un 0,05 a un 0,35 % de Mn, de un 2,1 a un 3,5 % de Nb + Ta, de un 1,0 a un 6,5 % de Mo, de un 0,05 a un 0,30 % de Si y menos de un 0,0015 % de B o la aleación contiene de un 2,2 a un 2,8 % de Nb + Ta, de un 3,0 a un 5,0 % de Mo y menos de un 0,0010 % de B o la aleación contiene de forma nominal aproximadamente un 30 % de Cr, un 8 % de Fe, un 2,5 % de Nb + Ta, un 4 % de Mo, menos de un 0,35 % de Mn, un 0,2 % de Ti, un 0,03 % de Al, un 0,008 % de Zr, un 0,02 % de C y menos de un 0,001 % de B.
- 35 11. Un conjunto soldado que comprende un sustrato de aleación y un recubrimiento de depósito de soldadura sobre el mismo, comprendiendo dicho recubrimiento de depósito de soldadura en porcentaje en peso: de un 28,5 a un 31,0 % de Cr, hasta un 11 % de Fe, menos de un 1,0 % de Mn, de un 2,1 a un 4,0 % de Nb + Ta, de un 1,0 a un 6,5 % de Mo, menos de un 0,50 % de Si, de un 0,01 a un 0,35 % de Ti, hasta un 0,25 % de Al, menos de un 0,20 % de Cu, menos de un 1,0 % de W, menos de un 0,12 % de Co, menos de un 0,10 % de Zr, menos de un 0,01 % de S, menos de un 0,01 % de B, menos de un 0,03 % de C, menos de un 0,02 % de P, de un 0,002 a un 0,015 % de Mg + Ca, el resto Ni más impurezas secundarias.
- 40 12. Un conjunto soldado de la reivindicación 11, en el que dicho recubrimiento de depósito de soldadura contiene de un 7,0 a un 10,5 % de Fe, de un 0,05 a un 0,35 % de Mn, de un 2,1 a un 3,5 % de Nb + Ta, de un 1,0 a un 6,5 % de Mo, de un 0,05 a un 0,30 % de Si y menos de un 0,0015 % de B o dicho recubrimiento de depósito de soldadura contiene de un 2,2 a un 2,8 % de Nb + Ta, de un 3,0 a un 5,0 % de Mo y menos de un 0,0010 % de B o dicho recubrimiento de depósito de soldadura contiene de forma nominal aproximadamente un 30 % de Cr, un 8 % de Fe, un 2,5 % de Nb + Ta, un 4 % de Mo, menos de un 0,35 % de Mn, un 0,2 % de Ti, un 0,03 % de Al, un 0,008 % de Zr, un 0,02 % de C y menos de un 0,001 % de B.
- 45 13. El conjunto soldado de la reivindicación 11, en forma de una placa tubular de un reactor nuclear.
- 50 14. El conjunto soldado de la reivindicación 11, en el que el recubrimiento de depósito de soldadura contiene una microestructura caracterizada por unos límites de grano sinuosos.



Microestructura de Calor 5, que muestra la microestructura de límites de grano sinuosos tras deformación hasta fractura de un 5,7 %