

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 191**

51 Int. Cl.:

**C22C 19/05** (2006.01)

**C22F 1/10** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2013** **E 13002282 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015** **EP 2660342**

54 Título: **Aleaciones de níquel-cromo-molibdeno-cobre resistentes a ácidos y bases**

30 Prioridad:

**30.04.2012 US 201261640096 P**  
**19.12.2012 US 201213719369**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente:  
**03.06.2015**

73 Titular/es:

**HAYNES INTERNATIONAL, INC. (100.0%)**  
**1020 West Park Avenue Post Office Box 9013**  
**Kokomo, Indiana 46904-9013, US**

72 Inventor/es:

**DEODESHMUKH, VINAY P.;**  
**MECK, NACERA SABRINA y**  
**CROOK, PAUL**

74 Agente/Representante:

**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

ES 2 537 191 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

Aleaciones de níquel-cromo-molibdeno-cobre resistentes a ácidos y bases.

## CAMPO DE LA INVENCION

- 5 Esta invención se refiere en general a composiciones de aleaciones no ferrosas, y más específicamente a aleaciones de níquel-cromo-molibdeno-cobre que proporcionan una combinación útil de resistencia al ácido sulfúrico al 70% a 93°C y resistencia al hidróxido de sodio al 50% a 121°C.

## ANTECEDENTES

- 10 En el campo de la gestión de residuos existe la necesidad de materiales metálicos resistentes a ácidos fuertes y calientes y a bases cáusticas fuertes y calientes. Esto se debe a que estos productos químicos se utilizan para neutralizarse entre sí, resultando en compuestos más estables y menos peligrosos. Entre los ácidos utilizados en la industria, el ácido sulfúrico es el más importante en lo que respecta a las cantidades producidas. Entre las bases cáusticas, el hidróxido de sodio (sosa cáustica) es el que más comúnmente utilizado.

- 15 Ciertas aleaciones de níquel son muy resistentes al ácido sulfúrico fuerte y caliente. Otras son muy resistentes al hidróxido de sodio fuerte y caliente. Sin embargo, ninguna posee una resistencia adecuada frente a ambos productos químicos.

Normalmente para resistir al ácido sulfúrico y otros ácidos fuertes se utilizan aleaciones de níquel con altos contenidos de aleación, siendo las más resistentes las aleaciones de níquel-molibdeno y de níquel-cromo-molibdeno.

- 20 Por otro lado, el níquel puro (UNS N02200/Aleación 200) o las aleaciones de níquel con bajos contenidos de aleación son los más resistentes al hidróxido de sodio. Cuando se requiere una mayor fuerza se utilizan las aleaciones de níquel-cobre y de níquel-cromo. En particular, las aleaciones 400 (Ni-Cu, UNS N04400) y 600 (Ni-Cr, UNS N06600) presentan buena resistencia a la corrosión en hidróxido de sodio.

- 25 Durante el descubrimiento de las aleaciones de esta invención se utilizaron dos entornos clave, en concreto ácido sulfúrico al 70% en peso a 93°C (200°F) e hidróxido de sodio al 50% en peso a 121°C (250°F). Es sabido que el ácido sulfúrico al 70% en peso es muy corrosivo para materiales metálicos, siendo a esta concentración a la que la resistencia de muchos materiales falla (incluyendo las aleaciones de níquel-cobre) debido a cambios en la reacción catódica (de reductora a oxidante). El hidróxido de sodio al 50% en peso es la concentración más utilizada en la industria. En el caso del hidróxido de sodio se utilizó una temperatura más alta para aumentar el ataque interno (la forma principal de degradación de las aleaciones de níquel en este producto químico) y así aumentar la exactitud de las mediciones durante los posteriores exámenes metalográficos y de sección transversal.

- 30 En la Patente US nº 6.764.646, Crook y col. describen aleaciones de níquel-cromo-molibdeno-cobre resistentes al ácido sulfúrico y al ácido fosfórico de procesos en húmedo. Estas aleaciones requieren cobre en un intervalo entre el 1,6 y el 2,9% en peso, que está por debajo de los niveles necesarios para la resistencia al ácido sulfúrico al 70% a 93°C y al hidróxido de sodio al 50% a 121°C.

- 35 La Patente US nº 6.280.540 de Crook da a conocer aleaciones de níquel-cromo-molibdeno con contenido en cobre, comercializadas como aleación C-2000® y corresponden a UNS 06200. Éstas contienen mayores niveles de molibdeno y menores niveles de cromo que las aleaciones de esta invención y carecen de las características de corrosión arriba mencionadas.

- 40 La Patente US nº 6.623.869 de Nishiyama y col. describe aleaciones de níquel-cromo-cobre para aplicaciones de espolvoreo metálico a altas temperaturas, cuyos contenidos máximos en cobre son del 3% en peso. Este valor está por debajo del rango requerido para la resistencia al ácido sulfúrico al 70% a 93°C y al hidróxido de sodio al 50% a 121°C.

Más recientemente, las Publicaciones de Solicitud de Patente US (US 2008/0279716 y US 2010/0034690) de Nishiyama y col. describen otras aleaciones para lograr resistencia al espolvoreo metálico y la carburación. Las aleaciones del documento US 2008/0279716 se diferencian de las aleaciones de esta invención en que tienen una restricción de molibdeno de no más del 3%. Las aleaciones del documento US 2010/0034690 son de una clase diferente que se basa en hierro más que en níquel, con un contenido en molibdeno de un 2,5% o inferior.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

El objeto principal de esta invención es proporcionar aleaciones que puedan ser procesadas en productos forjados (láminas, placas, barras, etc.) y que presenten una combinación útil y difícil de conseguir de resistencia al ácido sulfúrico al 70% a 93°C (200°F) y resistencia al hidróxido de sodio al 50% a 121°C (250°F). Estas propiedades altamente deseables se han logrado inesperadamente utilizando una base de níquel, cromo entre un 27 y un 33% en peso, molibdeno entre un 4,9 y un 7,8% en peso y cobre entre un 3,5 y un 6,0% en peso, tal como se define en las reivindicaciones.

Para posibilitar la eliminación de oxígeno y azufre durante el proceso de fusión, estas aleaciones contienen normalmente pequeñas cantidades de aluminio y manganeso (hasta aproximadamente un 0,5 y un 1,0% en peso, respectivamente en las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno) y posiblemente trazas de magnesio y de elementos de las tierras raras (hasta aproximadamente un 0,05% en peso). En nuestros experimentos se comprobó que unos contenidos en aluminio entre el 0,1 y el 0,5% en peso y unos contenidos en manganeso entre el 0,3 y el 1,0% en peso conducen a aleaciones satisfactorias.

El hierro es la impureza más probable en estas aleaciones debido a la contaminación de otras aleaciones de níquel fundidas en los mismos hornos, siendo típicos unos valores máximos de un 2,0 o un 3,0% en peso en las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno que no requieren adición de hierro. En nuestros experimentos se comprobó que son aceptables contenidos en hierro de hasta un 3,0% en peso.

Estas aleaciones pueden presentar otras impurezas metálicas debido a la contaminación del horno y a impurezas en los materiales de carga. Las aleaciones de esta invención deben poder tolerar estas impurezas en los niveles normalmente hallados en las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno. Además, las aleaciones con un contenido en cromo tan alto no se pueden fundir al aire sin cierta absorción de nitrógeno. Por consiguiente, en las aleaciones de níquel con alto contenido en cromo es usual permitir como máximo hasta un 0,13% en peso de este elemento.

En cuanto al contenido de carbono, las aleaciones satisfactorias en nuestros experimentos contenían entre un 0,01 y un 0,11% en peso. Sorprendentemente, la aleación G con un contenido de carbono de un 0,002% en peso no pudo ser procesada en productos forjados. Por consiguiente, es preferible un contenido en carbono en el intervalo entre un 0,01 y un 0,11% en peso.

En lo que respecta al silicio, es preferible un contenido en un intervalo entre un 0,1 y un 0,8% en peso, en base al hecho de que los niveles extremos de este intervalo proporcionan propiedades satisfactorias.

Las estabilidades microestructurales de estas aleaciones a temperaturas elevadas se pueden mejorar favoreciendo la formación de carburos de MC, que son muy estables.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El descubrimiento del rango composicional arriba definido implicó el estudio de una amplia gama de composiciones basadas en níquel con contenidos variables de cromo, molibdeno y cobre. Estas composiciones se presentan en la Tabla 1. Para comparar, la Tabla 1 también incluye las composiciones de las aleaciones comerciales utilizadas para resistir ácido sulfúrico al 70% o hidróxido de sodio al 50%.

Tabla 1 Composiciones de aleaciones experimentales y comerciales

| Aleación                                | Ni                    | Cr   | Mo   | Cu      | Fe      | Mn      | Al      | Si       | C        | Otros                                |
|-----------------------------------------|-----------------------|------|------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|--------------------------------------|
| A*                                      | Resto                 | 27   | 7,8  | 6,0     | 1,1     | 0,3     | 0,2     | 0,1      | 0,03     |                                      |
| B*                                      | Resto                 | 27   | 7,5  | 5,9     | 1,1     | 0,3     | 0,3     | 0,1      | 0,01     |                                      |
| C                                       | Resto                 | 30   | 8,2  | 2,6     | 0,9     | 0,3     | 0,5     | 0,1      | 0,03     |                                      |
| D                                       | Resto                 | 30   | 8,2  | 2,6     | 0,9     | 0,3     | 0,5     | 0,1      | 0,03     |                                      |
| E*                                      | Resto                 | 29   | 6,6  | 4,7     | 0,9     | 0,4     | 0,1     | 0,3      | 0,01     |                                      |
| F*                                      | Resto                 | 30   | 6,6  | 4,8     | 3,0     | 1,0     | 0,5     | 0,8      | 0,11     |                                      |
| G                                       | Resto                 | 31   | 4,9  | 5,9     | 0,9     | 0,5     | 0,4     | 0,3      | 0,03     |                                      |
| H*                                      | Resto                 | 31   | 4,9  | 5,9     | 0,9     | 0,5     | 0,4     | 0,3      | 0,03     |                                      |
| I*                                      | Resto                 | 31   | 5,2  | 4,5     | 1,2     | 0,4     | 0,4     | 0,3      | 0,04     |                                      |
| J                                       | Resto                 | 31   | 5,7  | 2,7     | 1,1     | 0,4     | 0,2     | 0,3      | 0,03     |                                      |
| K                                       | Resto                 | 31   | 5,0  | 10,0    | 1,0     | 0,4     | 0,4     | 0,3      | 0,03     |                                      |
| L                                       | Resto                 | 30   | 5,6  | 8,2     | 1,0     | 0,5     | 0,2     | 0,5      | 0,03     |                                      |
| M                                       | Resto                 | 31   | 8,9  | 2,5     | 1,0     | 0,5     | 0,2     | 0,4      | 0,03     |                                      |
| N                                       | Resto                 | 31   | 5,1  | 3,1     | 1,2     | 0,3     | 0,4     | 0,1      | 0,02     |                                      |
| O*                                      | Resto                 | 33   | 5,6  | 4,5     | 1,0     | 0,4     | 0,2     | 0,3      | 0,03     |                                      |
| P*                                      | Resto                 | 30   | 6,9  | 4,8     | <0,05   | 0,4     | 0,3     | 0,4      | 0,03     |                                      |
| Q*                                      | Resto                 | 31   | 5,5  | 4,0     | 1,0     | 0,5     | 0,3     | 0,4      | 0,03     |                                      |
| R*                                      | Resto                 | 30   | 5,4  | 4,0     | 1,0     | 0,5     | 0,3     | 0,4      | 0,07     |                                      |
| S*                                      | Resto                 | 31   | 5,6  | 3,8     | 0,9     | 0,4     | 0,3     | 0,4      | 0,06     |                                      |
| 200**                                   | 99,0 mín<br>(Ni + Co) | -    | -    | 0,1     | 0,2     | 0,2     | -       | 0,2      | 0,08     |                                      |
| 400**                                   | 66,5 Ni +<br>traza Co | -    | -    | 31,5    | 1,2     | 1,0     | -       | 0,2      | 0,2      |                                      |
| 600**                                   | 76,0                  | 15,5 | -    | 0,2     | 8,0     | 0,5     | -       | 0,2      | 0,08     |                                      |
| C-4**                                   | 65,0                  | 16,0 | 16,0 | 0,5 máx | 3,0 máx | 1,0 máx | -       | 0,08 máx | 0,01 máx | Ti 0,7 máx                           |
| C-22**                                  | 56,0                  | 22,0 | 13,0 | 0,5 máx | 3,0     | 0,5 máx | -       | 0,08 máx | 0,01 máx | W 3,0 V<br>0,35 máx                  |
| C-276**                                 | 57,0                  | 16,0 | 16,0 | 0,5 máx | 5,0     | 1,0 máx | -       | 0,08 máx | 0,01 máx | W 4,0 V<br>0,35 máx                  |
| C-2000**                                | 59,0                  | 23,0 | 16,0 | 1,6     | 3,0 máx | 0,5 máx | 0,5 máx | 0,08 máx | 0,01 máx |                                      |
| G-30**                                  | 43,0                  | 30,0 | 5,5  | 2,0     | 15,0    | 1,5 máx | -       | 0,8 máx  | 0,03 máx | Co 5,0<br>máx Nb<br>0,8 W 2,5<br>máx |
| G-35**                                  | 58,0                  | 33,2 | 8,1  | 0,3 máx | 2,0 máx | 0,5 máx | 0,4 máx | 0,6 máx  | 0,05 máx | W 0,6 máx                            |
| * Indica una aleación de esta invención |                       |      |      |         |         |         |         |          |          |                                      |
| ** Indica una composición nominal       |                       |      |      |         |         |         |         |          |          |                                      |

- Las aleaciones experimentales se produjeron mediante fusión por inducción en vacío (*vacuum induction melting* - VIM) y después refusión bajo escoria electroconductora (*electro-slag re-melting* - ESR) con un peso de la carga de 13,6 kg.
- 5 También se añadieron trazas de níquel-magnesio y/o tierras raras a las cargas del horno de VIM para ayudar a reducir al mínimo los contenidos en azufre y oxígeno de las aleaciones experimentales. Los lingotes de ESR se homogeneizaron, se forjaron en caliente y se laminaron en caliente formando láminas de ensayo de 3,2 mm de espesor. Sorprendentemente, tres de las aleaciones (G, K y L) se agrietaron durante el forjado hasta tal punto que no pudieron ser laminadas para los ensayos. Las aleaciones que fueron laminadas con éxito con el espesor de ensayo requerido se

sometieron a pruebas de recocido para determinar (por medios metalográficos) los tratamientos de recocido más adecuados. En todos los casos se determinó que era apropiado aplicar quince minutos a temperaturas entre 1.121°C y 1.149°C y después enfriamiento brusco en agua. Todas las aleaciones comerciales se ensayaron en el estado de venta por el fabricante, el denominado estado de "recocido en fábrica".

- 5 Se llevaron a cabo pruebas de corrosión en muestras con unas dimensiones de 25,4 x 25,4 x 3,2 mm. Antes de las pruebas de corrosión, las superficies de todas las muestras se pulieron manualmente con papel abrasivo 120 para eliminar cualquier capa superficial o defecto que pudiera afectar a la resistencia a la corrosión. Las pruebas en ácido sulfúrico se llevaron a cabo en sistemas de matraz de vidrio/condensador. Las pruebas en hidróxido de sodio se llevaron a cabo en sistemas TEFLON, ya que el hidróxido de sodio ataca al vidrio. Para las pruebas de ácido sulfúrico se empleó un tiempo de 96 horas, con interrupciones cada 24 horas para poder pesar las muestras, mientras que para las pruebas de hidróxido de sodio se empleó un tiempo de 720 horas. En cada entorno se ensayaron dos muestras de cada aleación, y los resultados se promediaron.

- 15 En ácido sulfúrico, el modo de degradación principal es el ataque uniforme, por lo que las tasas de corrosión media se calcularon a partir de mediciones de pérdida de peso. En hidróxido de sodio, el modo de degradación principal es el ataque interno, que es un ataque uniforme o una forma más agresiva de ataque de "desaleación" interna. El concepto "desaleación" se refiere en general a la lixiviación de determinados elementos (por ejemplo molibdeno) de la aleación, que con frecuencia también degrada las propiedades mecánicas. El ataque interno máximo sólo se puede medir seccionando las muestras y estudiándolas por metalografía. Los valores presentados en la Tabla 2 representan la penetración interna máxima medida en la sección transversal de la aleación.

- 20 En los dos entornos se aplicó un criterio de éxito/fracaso de 0,5 mm/y (el límite reconocido generalmente para el servicio industrial) a los resultados de ensayo.

- La Tabla 2 pone de manifiesto que las aleaciones de la presente invención se corroen a velocidades lo suficientemente bajas en ácido sulfúrico al 70% como para ser útiles industrialmente a 93°C y presentan unas tasas de penetración interna correspondientes a un valor considerablemente más bajo que 0,5 mm/y en hidróxido de sodio al 50% a 121°C.
- 25 De forma interesante, a diferencia de las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno con altos contenidos en molibdeno (C-4, C-22, C-276 y C-2000), ninguna de las aleaciones de esta invención presentaba un ataque por corrosión de tipo desaleación. La aleación C se considera el límite en ácido sulfúrico al 70% a 93°C, lo que sugiere que un nivel de cobre de un 3,1% en peso es demasiado bajo (aunque la aleación N, con un contenido de cobre similar pero un contenido más alto de cromo, se corroía a menor velocidad). Las aleaciones K y L, con mayores contenidos de cobre, no pudieron ser forjadas.

- El rango de contenido en cobre se basa en los resultados de las aleaciones A y O (con contenidos de un 27 y un 33% en peso, respectivamente). El rango de contenido en molibdeno se basa en los resultados de las aleaciones H y A (con contenidos de un 4,9 y un 7,8% en peso, respectivamente), y la sugerencia de la Patente US nº 6.764.646, que indica que contenidos en molibdeno inferiores al 4,9% en peso no proporcionan suficiente resistencia a la corrosión general de las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno-cobre. Esto es importante para la neutralización de sistemas que contienen otros productos químicos.

- Sorprendentemente, cuando se omitieron el hierro, el manganeso, el aluminio, el silicio y el carbono (aleación G), la aleación no pudo ser forjada. Se fundió la aleación P, intencionadamente sin adición de hierro, para determinar además la influencia del hierro. El hecho de que la aleación P se pudiera forjar en caliente con éxito indica que es la presencia de manganeso, aluminio, silicio y carbono la que constituye el factor crítico para el éxito en el procesamiento por forjado de estas aleaciones. Además, la ausencia de hierro en la aleación P no resultó perjudicial desde el punto de vista de la corrosión, ya que la aleación presentaba un excelente comportamiento en los dos medios corrosivos.

**Tabla 2 Resultados de pruebas de corrosión de aleaciones experimentales y comerciales**

| Aleación                                                          | Tasa de corrosión en<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 70% a 93°C<br>en 96 h<br>(mm/y) | Modo de ataque en<br>NaOH al 50% a<br>121°C en 720 h | Penetración interna máxima<br>en NaOH al 50% a 12 °C en<br>720h<br>(micras) | Comentarios                                 |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| A*                                                                | 0,44                                                                                      | CG                                                   | 10 [equiv. a 0,12 mm/y]                                                     |                                             |
| B*                                                                | 0,32                                                                                      | CG                                                   | 15 [equiv. a 0,18 mm/y]                                                     |                                             |
| C                                                                 | 0,48                                                                                      | CG                                                   | 15 [equiv. a 0,18 mm/y]                                                     | Límite en<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| D                                                                 | 0,64                                                                                      | CG                                                   | 10 [equiv. a 0,12 mm/y]                                                     |                                             |
| E*                                                                | 0,35                                                                                      | CG                                                   | 11 [equiv. a 0,13 mm/y]                                                     |                                             |
| F*                                                                | 0,30                                                                                      | CG                                                   | 12 [equiv. a 0,15 mm/y]                                                     |                                             |
| G                                                                 | -                                                                                         | -                                                    | -                                                                           | Imposible de<br>procesar                    |
| H                                                                 | 0,34                                                                                      | CG                                                   | 20 [equiv. a 0,24 mm/y]                                                     |                                             |
| I*                                                                | 0,42                                                                                      | CG                                                   | 8 [equiv. a 0,10 mm/y]                                                      |                                             |
| J                                                                 | 1,09                                                                                      | CG                                                   | 10 [equiv. a 0,12 mm/y]                                                     |                                             |
| K                                                                 | -                                                                                         | -                                                    | -                                                                           | Imposible de<br>procesar                    |
| L                                                                 | -                                                                                         | -                                                    | -                                                                           | Imposible de<br>procesar                    |
| M                                                                 | 0,53                                                                                      | CG                                                   | 17 [equiv. a 0,21 mm/y]                                                     |                                             |
| N                                                                 | 0,42                                                                                      | CG                                                   | 15 [equiv. a 0,18 mm/y]                                                     |                                             |
| O*                                                                | 0,40                                                                                      | CG                                                   | 8 [equiv. a 0,10 mm/y]                                                      |                                             |
| P*                                                                | 0,40                                                                                      | CG                                                   | 13 [equiv. a 0,16 mm/y]                                                     |                                             |
| Q*                                                                | 0,39                                                                                      | CG                                                   | 10 [equiv. a 0,12 mm/y]                                                     |                                             |
| R*                                                                | 0,41                                                                                      | CG                                                   | 10 [equiv. a 0,12 mm/y]                                                     |                                             |
| 200                                                               | 2,60                                                                                      | CG                                                   | 13 [equiv. a 0,16 mm/y]                                                     |                                             |
| 400                                                               | 2,03                                                                                      | CG                                                   | 14 [equiv. a 0,17 mm/y]                                                     |                                             |
| 600                                                               | 7,20                                                                                      | CG                                                   | 13 [equiv. a 0,16 mm/y]                                                     |                                             |
| C-4                                                               | 0,94                                                                                      | Desaleación                                          | 69 [equiv. a 0,84 mm/y]                                                     |                                             |
| C-22                                                              | 0,94                                                                                      | Desaleación                                          | 64 [equiv. a 0,78 mm/y]                                                     |                                             |
| C-276                                                             | 0,50                                                                                      | Desaleación                                          | 58 [equiv. a 0,71 mm/y]                                                     |                                             |
| C-2000                                                            | 0,37                                                                                      | Desaleación                                          | 38 [equiv. a 0,46 mm/y]                                                     | Límite en<br>NaOH                           |
| G-30                                                              | 0,98                                                                                      | CG                                                   | 8 [equiv. a 0,10 mm/y]                                                      |                                             |
| G-35                                                              | 9,13                                                                                      | CG                                                   | 8 [equiv. a 0,10 mm/y]                                                      |                                             |
| * Indica una aleación de esta invención<br>CG - Corrosión general |                                                                                           |                                                      |                                                                             |                                             |

Las observaciones referentes a los efectos de los elementos de la aleación son las siguientes:

- 5 El cromo (Cr) es un elemento de aleación principal conocido por mejorar el comportamiento de las aleaciones de níquel en ácidos oxidantes. Se ha comprobado que proporciona la resistencia deseada a la corrosión tanto frente al ácido sulfúrico al 70% como al hidróxido de sodio al 50% en un contenido en el rango del 27 al 33% en peso.

El molibdeno (Mo) también es un elemento de aleación principal, conocido por mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de níquel en ácidos reductores. En un intervalo de contenido del 4,9 al 7,8% en peso contribuye al comportamiento excepcional de las aleaciones de esta invención en ácido sulfúrico al 70% y en hidróxido de sodio al 50%.

- 5 El cobre (Cu) en un intervalo de contenido del 3,5 al 6,0% en peso y en combinación con los niveles de cromo y molibdeno arriba mencionados produce aleaciones con una resistencia poco común e inesperada a ácidos y bases, en forma de ácido sulfúrico al 70% a 93°C o de hidróxido de sodio al 50% a 121°C.

El hierro (Fe) es una impureza común en las aleaciones de níquel. Se ha comprobado que contenidos de hierro de hasta un 3,0% en peso son aceptables en las aleaciones de esta invención.

- 10 El manganeso (Mn) se utiliza para reducir al mínimo el contenido de azufre en estas aleaciones y se ha comprobado que contenidos entre un 0,3 y un 1,0% en peso producen aleaciones satisfactorias (desde el punto de vista del procesamiento y el comportamiento).

El aluminio (Al) se utiliza para reducir al mínimo el oxígeno en estas aleaciones y se ha comprobado que contenidos entre un 0,1 y un 0,5% en peso producen aleaciones satisfactorias.

- 15 El silicio (Si) normalmente no es necesario en las aleaciones de níquel resistentes a la corrosión, pero se introduce durante la descarburación con argón-oxígeno (para las aleaciones fundidas al aire). Se ha comprobado que una pequeña cantidad de silicio, entre un 0,1 y un 0,8% en peso, es esencial en las aleaciones de esta invención para asegurar la forjabilidad.

- 20 Igualmente, el carbono (C) normalmente no es necesario en aleaciones de níquel resistentes a la corrosión, pero se introduce durante la fusión por arco de carbón (para las aleaciones fundidas al aire). Se ha comprobado que una pequeña cantidad de carbono, entre un 0,01 y un 0,11% en peso, es esencial en las aleaciones de esta invención para asegurar la forjabilidad.

- 25 En estas aleaciones con frecuencia se incluyen trazas de magnesio (Mg) y/o de elementos de las tierras raras para controlar elementos no deseados, por ejemplo azufre y oxígeno. El contenido usual es hasta un 0,05% en peso para cada uno de estos elementos en las aleaciones de esta invención.

El nitrógeno (N) es fácilmente absorbido por las aleaciones de níquel con alto contenido en cromo en estado fundido, y es normal permitir un contenido máximo de un 0,13% en peso de este elemento en aleaciones de este tipo.

- 30 Otras impurezas que pueden presentar estas aleaciones, debido a la contaminación de los revestimientos de horno previamente utilizados o dentro de las materias primas de carga, incluyen cobalto, tungsteno, azufre, fósforo, oxígeno y calcio, dentro de los intervalos de contenido indicados en las reivindicaciones.

- 35 Si se desea una mayor estabilidad microestructural a temperaturas elevadas (como las que se pueden experimentar durante soldadura o durante el servicio a temperaturas elevadas), se pueden utilizar pequeñas adiciones intencionadas de elementos que favorecen la formación de carburos de MC. Estos elementos son titanio, niobio (columbio), hafnio y tantalio. Los carburos de MC son mucho más estables que los carburos de  $M_7C_3$ ,  $M_6C$ , y  $M_{23}C_6$  normalmente hallados en aleaciones de níquel con contenido de cromo y molibdeno. De hecho, debería ser posible controlar los niveles de estos elementos formadores de MC para recoger tanto carbono como se considere necesario para controlar el nivel de precipitación de carburo en los límites de grano. En realidad, el nivel de formadores de MC se podría ajustar con precisión durante el proceso de fusión, dependiendo de la medición en tiempo real del contenido de carbono.

- 40 Si la aleación se ha de utilizar para resistir la corrosión acuosa a temperaturas mucho más bajas, el nivel de formadores de MC se puede ajustar al nivel de carbono para evitar una precipitación apreciable de carburo en los límites de grano (una, así llamada, estructura "estabilizada").

No obstante, existen dos problemas potenciales. En primer lugar, el nitrógeno puede competir con el carbono, produciendo nitruros o carbonitruros del mismo formador activo (por ejemplo titanio), que por tanto debería estar presente en un nivel más alto (esto se puede calcular en base a la medición en tiempo real del contenido de nitrógeno). En segundo lugar está la formación no intencionada de fases gamma prima (con titanio) o gamma doble prima (con niobio); no obstante, debería ser posible ajustar el enfriamiento y las posteriores secuencias de procesamiento para asegurar que estos elementos son recogidos en forma de carburos, nitruros o carbonitruros.

Ignorando el efecto del nitrógeno y utilizando titanio como ejemplo, la recogida de todo el carbono en forma de carburos de MC requeriría paridad atómica. Dado que el peso atómico del titanio es aproximadamente cuatro veces el del carbono (47,9 frente a 12,0), esto se reflejaría en los porcentajes en peso de los dos elementos. Por consiguiente, las versiones estabilizadas de estas aleaciones para una aplicación de corrosión acuosa pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,20% en peso de titanio. Las versiones para un servicio a temperatura elevada pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,15% en peso de titanio, para permitir un nivel controlado de precipitación secundaria en los límites de grano. Por ejemplo, con nitrógeno en un nivel de impureza de un 0,035% en peso se requeriría un 0,12% en peso adicional de titanio para recoger este elemento (ya que el peso atómico del nitrógeno es 14,0). Por consiguiente, con un contenido en carbono de un 0,05% en peso se podría requerir un 0,32% en peso de titanio para un servicio de corrosión acuosa y un 0,27% en peso de titanio para un servicio a temperatura elevada. Por tanto, con un nivel de carbono de un 0,11% en peso y un nivel de impureza de nitrógeno de un 0,035% en peso se podría requerir un 0,56% en peso de titanio para un servicio de corrosión acuosa.

Los pesos atómicos del niobio, hafnio y tantalio son 92,9, 178,5 y 181,0, respectivamente. Por consiguiente, los contenidos en niobio requeridos para obtener los mismos beneficios corresponden aproximadamente al doble de los contenidos en titanio. Los contenidos de hafnio o tantalio requeridos para obtener los mismos beneficios corresponden aproximadamente al cuádruple de los contenidos en titanio.

Así, las versiones estabilizadas de niobio de estas aleaciones para servicio de corrosión acuosa pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,40% en peso de niobio (si la aleación no contiene nada de nitrógeno), y un 0,64% en peso de niobio si el nivel de impureza de nitrógeno es del 0,035% en peso. Con un nivel de carbono de un 0,11% en peso y un nivel de impureza de nitrógeno de un 0,035% en peso puede ser necesario un 1,12% en peso de niobio para un servicio de corrosión acuosa. Las aleaciones para servicio a temperatura elevada, en ausencia de impurezas de nitrógeno, pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,30% en peso de niobio.

Igualmente, las versiones estabilizadas de hafnio de estas aleaciones para una aplicación de corrosión acuosa pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,80% en peso de hafnio (si la aleación no contiene nada de nitrógeno), y un 1,28% en peso de hafnio si el nivel de impureza de nitrógeno es del 0,035% en peso. Con un nivel de carbono de un 0,11% en peso y un nivel de impureza de nitrógeno de un 0,035% en peso puede ser necesario un 2,24% en peso de hafnio para un servicio de corrosión acuosa. Las aleaciones para servicio a temperatura elevada, en ausencia de impurezas de nitrógeno, pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,60% en peso de hafnio.

Igualmente, las versiones estabilizadas de tantalio de estas aleaciones para aplicaciones de corrosión acuosa pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,80% en peso de tantalio (si la aleación no contiene nada de nitrógeno), y un 1,28% en peso de tantalio si el nivel de impureza de nitrógeno es del 0,035% en peso. Con un nivel de carbono de un 0,11% en peso y un nivel de impureza de nitrógeno de un 0,035% en peso puede ser necesario un 2,24% en peso de tantalio para un servicio de corrosión acuosa. Las aleaciones para servicio a temperatura elevada, en ausencia de impurezas de nitrógeno, pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,60% en peso de tantalio.

El estado anterior de la técnica referente a aleaciones de níquel con alto contenido en cromo (patente US nº 6.740.291, Crook) indica que en este tipo de aleaciones se pueden tolerar niveles de impureza de cobalto y tungsteno de hasta un 5% en peso y un 0,65% en peso respectivamente. En la patente US nº 6.740.291 se definen unos niveles de impureza aceptables de hasta un 0,015% en peso para el azufre, hasta un 0,03% en peso para el fósforo, hasta un 0,05% en



peso para el oxígeno y hasta un 0,05% en peso para el calcio. Estos niveles de impureza se consideran apropiados para las aleaciones de esta invención.

5 Aunque las muestras ensayadas estaban en forma de láminas forjadas, las aleaciones deberían presentar propiedades comparables en otras formas forjadas, como placas, barras, tubos y alambres, y en formas metalúrgicas moldeadas y en polvo. Además, las aleaciones de esta invención no se limitan a aplicaciones que implican la neutralización de ácidos y bases. De hecho pueden tener aplicaciones mucho más amplias en las industrias de procesos químicos y, dado su alto contenido de cromo y la presencia de cobre, deberían ser útiles para la resistencia al espolvoreo metálico.

10 Dado el deseo de aumentar al máximo la resistencia a la corrosión de estas aleaciones y al mismo tiempo optimizar su estabilidad microestructural (y por consiguiente la facilidad del procesamiento por forjado), se prevé que la aleación ideal consistiría en un 31% en peso de cromo, un 5,6% en peso de molibdeno, un 3,8% en peso de cobre, un 1,0% en peso de hierro, un 0,5% en peso de manganeso, un 0,3% en peso de aluminio, un 0,45 en peso de silicio y entre un 0,03% en peso y un 0,07% en peso de carbono, trazas de magnesio y de elementos de las tierras raras (si se utilizan para controlar el azufre y el oxígeno) consistiendo el resto en níquel e impurezas. De hecho, dos aleaciones, Q y R, con esta composición nominal preferente se fundieron, forjaron en caliente y laminaron con éxito. Tal como se puede ver en la

15 Tabla 2, las dos aleaciones Q y R presentaban una excelente resistencia a la corrosión en los medios corrosivos seleccionados. Además, con esta composición nominal objetivo, se fundió una carga de producción (13.608 kg) de la aleación S y se laminó con éxito, confirmando así que la aleación presenta una excelente formabilidad. Un intervalo correspondiente (típico en la práctica de los talleres de fundición) sería del 30 al 33% en peso de cromo, del 5,0 al 6,2% en peso de molibdeno, del 3,5 al 4,0% en peso de cobre, hasta un 1,5% en peso de hierro, del 0,3 al 0,7% en peso de

20 manganeso, del 0,1 al 0,4% en peso de aluminio, del 0,1 al 0,6% en peso de silicio, y del 0,02 al 0,10% en peso de carbono, trazas de magnesio y de tierras raras (si se utilizan para controlar el azufre y el oxígeno), consistiendo el resto en níquel e impurezas.

# REIVINDICACIONES

1. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre resistente al ácido sulfúrico, con una tasa de corrosión inferior a 0,5 mm/y en ácido sulfúrico al 70% a 93°C, y resistente al hidróxido de sodio, con una tasa de penetración interna inferior a 0,5 mm/y en hidróxido de sodio al 50% a 121°C, que consiste en:
  - 5 entre un 27 y un 33% en peso de cromo,  
entre un 4,9 y un 7,8% en peso de molibdeno,  
entre un 3,5% en peso y un 6,0% en peso de cobre,  
hasta un 3,0% en peso de hierro,  
entre un 0,3 y un 1,0% en peso de manganeso,  - 10 entre un 0,1 y un 0,5% en peso de aluminio,  
entre un 0,1 y un 0,8% en peso de silicio,  
entre un 0,01 y un 0,11% en peso de carbono,  
hasta un 0,13% en peso de nitrógeno,  
hasta un 0,05% en peso de magnesio,  - 15 hasta un 0,05% en peso de elementos de las tierras raras,  
hasta un 0,56% en peso de titanio,  
hasta un 1,12% en peso de niobio,  
hasta un 2,24% en peso de tantalio,  
hasta un 2,24% en peso de hafnio,  - 20 hasta un 0,015% en peso de azufre,  
hasta un 5% en peso de cobalto,  
hasta un 0,65% en peso de tungsteno,  
hasta un 0,03% en peso de fósforo,  
hasta un 0,05% en peso de oxígeno,  - 25 hasta un 0,05% en peso de calcio,  
siendo el resto níquel e impurezas.
2. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, caracterizada porque las impurezas incluyen niveles de al menos uno de los siguientes elementos: cobalto, tungsteno, azufre, fósforo, oxígeno y calcio.
- 30 3. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, caracterizada porque las aleaciones están en formas forjadas seleccionadas de entre el grupo consistente en láminas, placas, barras, alambres, tubos, tuberías y forjas.
4. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, caracterizada porque está en forma moldeada.
- 35 5. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, caracterizada porque está en forma metalúrgica en polvo.
6. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, que consiste en:
  - 40 entre un 30 y un 33% en peso de cromo,  
entre un 5,0 y un 6,2% en peso de molibdeno,  
entre un 3,5 y un 4,0% en peso de cobre,  
hasta un 1,5% en peso de hierro,  
entre un 0,3 y un 0,7% en peso de manganeso,  
entre un 0,1 y un 0,4% en peso de aluminio,

entre un 0,1 y un 0,6% en peso de silicio,  
entre un 0,02 y un 0,10% en peso de carbono,  
siendo el resto níquel e impurezas.

7. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, que consiste en:
- 5 un 31% en peso de cromo,  
un 5,6% en peso de molibdeno,  
un 3,8% en peso de cobre,  
un 1,0% en peso de hierro,  
un 0,5% en peso de manganeso,
- 10 un 0,4% en peso de silicio,  
un 0,3% en peso de aluminio,  
entre un 0,03 y un 0,07% en peso de carbono,  
trazas de magnesio,  
siendo el resto níquel e impurezas.
- 15 8. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, consistente en:
- un 31% en peso de cromo,  
un 5,6% en peso de molibdeno,  
un 3,8% en peso de cobre,  
un 1,0% en peso de hierro,
- 20 un 0,5% en peso de manganeso,  
un 0,4% en peso de silicio,  
un 0,3% en peso de aluminio,  
entre un 0,03 y un 0,07% en peso de carbono,  
trazas de magnesio, trazas de elementos de las tierras raras,
- 25 siendo el resto níquel e impurezas.
9. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene al menos un formador de carburo de MC seleccionado entre el grupo consistente en titanio, niobio, tantalio y hafnio.
10. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene entre un 0,20 y un 0,56% en peso de titanio.
- 30 11. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene entre un 0,30 y un 1,12% en peso de niobio.
12. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene entre un 0,60 y un 2,24% en peso de tantalio.
13. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene entre un
- 35 0,60 y un 2,24% en peso de hafnio.