(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 567 042**

(51) Int. CI.:

C22C 19/05 (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2009 E 09723654 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2256220**

(54) Título: **Aleación a base de níquel**

(30) Prioridad:

25.03.2008 JP 2008077436

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.04.2016

(73) Titular/es:

NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8071, JP

(72) Inventor/es:

UEYAMA, MASAKI;
TERUNUMA, MASAAKI y
MATSUMOTO, SATOSHI

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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 a base de níquel

Ámbito técnico

La presente invención se refiere a una aleación a base de Ni. Más en particular, la presente invención se refiere a una aleación a base de Ni que tiene una excelente resistencia a la corrosión en entornos corrosivos severos que contienen ácidos reductores, p. ej. el ácido clorhídrico (HCl) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). En particular, se refiere a una aleación a base de Ni muy resistente a la corrosión, que es indicada como material para varios tipos de elementos estructurales, por ejemplo los intercambiadores de calor refrigerados con aire y los precalentadores de aire empleados en las refinerías de petróleo, plantas petroquímicas y similares así como los de las instalaciones de desulfuración de gases de combustión, humos de combustión, chimeneas y similares en plantas térmicas de generación de electricidad.

Antecedentes de la invención

En los intercambiadores de calor refrigerados con aire y los precalentadores de aire empleados en las refinerías de petróleo, las plantas petroquímicas y similares así como en las instalaciones de desulfuración de gases de combustión empleados en las plantas térmicas de generación de electricidad, etc., cuando se enfrían los gases de combustión se generan no solo el ácido sulfúrico, sino también un ácido reductor, que tiene un efecto muy corrosivo, por ejemplo el ácido clorhídrico, etc. Por esta razón ha sido imposible evitar la aparición de la corrosión de las aleaciones resistentes a la corrosión basadas en el Fe, como son los aceros aleados convencionales de baja concentración y los aceros inoxidables.

Por ello, en años recientes, en algunos de los equipos de desulfuración y similares, se han empleado aleaciones a base de Ni que tienen una resistencia al ácido sulfúrico notablemente mejor que las aleaciones a base de Fe. En concreto se han empleado aleaciones a base de Ni comerciales, que contienen Cr, Mo y W en una proporción de 20% de Cr - 15% de Mo - 4% de W como composición química básica, por ejemplo el Hastelloy C22 y el Hastelloy C276 (“Hastelloy” es una marca registrada), la aleación a base de Ni que contiene del 16 al 27% de Cr, del 16 al 25% de Mo y del 1,1 al 3,5% de Ta, que se ha descrito en el documento de patente 1, etc.

Como aleaciones muy resistentes a la corrosión se describen, por ejemplo en los documentos de patente 2 y 3, aleaciones austeníticas empleadas en los incineradores de residuos y similares. En el documento de patente 4 se describe un acero inoxidable austenítico para instalaciones de desulfuración de gases de combustión y para plantas potabilizadoras de agua marina, que es excelente en resistencia a la corrosión en fisuras y en la procesabilidad en caliente. Además, en los documentos de patente 5 y 6 se describen aceros inoxidables austeníticos que son excelentes en resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas, que son indicados para las plantas potabilizadoras de agua marina y para los intercambiadores de calor de los incineradores.

Por otro lado, en el documento de patente 7 se describen una junta soldada de acero austenítico y un material de soldadura, que son excelentes en resistencia al craqueo por soldadura y en resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico. Además, en el documento de patente 8 se describe una aleación de Ni-Cr-Mo-Cu que es excelente en resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico y al tratamiento húmedo con ácido fosfórico.

En la patente JP05-247597A se describe un acero inoxidable austenítico de aleación elevada, para el uso en la planta de lavado de los humos de incinerador que contienen simultáneamente iones de ácido sulfúrico, iones de haluros y iones de metales oxidantes, pero en ella no se dice nada de asegurar una resistencia excelente a la corrosión contra entornos que contienen no solo ácido sulfúrico sino también ácido clorhídrico.

documento de patente 1: JP 8-3666 A
documento de patente 2: JP 5-195126 A
documento de patente 3: JP 6-128699 A
documento de patente 4: JP 10-60603 A
documento de patente 5: JP 2002-96111 A
documento de patente 6: JP 2002-96171 A
documento de patente 7: JP 2001-107196 A
documento de patente 8: JP 2004-19005 A

Descripción de la invención

Problemas que se pretenden resolver con la invención

Las aleaciones comerciales a base de Ni, por ejemplo el Hastelloy C22 y el Hastelloy C276 y la aleación a base de Ni propuesta en el documento de patente 1 contienen grandes cantidades de elementos de aleación caros y por ello

es imposible evitar un aumento de los costes. Además, todas estas aleaciones a base de Ni tienen una mala procesabilidad; es difícil transformarlas en los elementos estructurales deseados.

La resistencia a la corrosión en entornos que contienen cloruros se ha tomado en consideración solamente en las aleaciones y aceros propuestos en los documentos de patente de 2 a 6 y no se ha llevado a cabo ninguna comprobación acerca de su aplicación a entornos corrosivos severos que contengan ácidos reductores, por ejemplo ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

Además, en el caso de los materiales propuestos en los documentos de patente 7 y 8, no se ha realizado ningún estudio sobre la resistencia a la corrosión que incluya la corrosión causada por el ácido clorhídrico.

La presente invención se ha efectuado con vista al estado antes mencionado de los temas. Un objeto de de la presente invención consiste en proporcionar una aleación a base de Ni, que tenga una excelente resistencia a la corrosión, equivalente a la que tienen las aleaciones a base de Ni que llevan contenidos elevados de Mo, por ejemplo el Hastelloy C22 y el Hastelloy C276, en entornos corrosivos severos que contienen ácidos reductores, por ejemplo ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, que tenga además una excelente procesabilidad y por fin que no sea cara.

Medios para resolver los problemas

Con el fin de conseguir el objetivo recién descrito, los inventores presentes han realizado varios estudios y ensayos. Como resultado de ellos, los inventores presentes han obtenido en primer lugar los resultados siguientes (a) y (b).

(a) En los entornos que contienen ácidos reductores, por ejemplo ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, normalmente no se forman películas de pasivado estables en las superficies de una aleación a base de Ni y, por lo tanto, se produce una corrosión general. Sin embargo, en el caso de las aleaciones con contenidos más altos de Mo, por ejemplo el Hastelloy C22 y el Hastelloy C276, se forman películas delgadas y densas de pasivado en las superficies de las aleaciones a base de Ni y, por consiguiente, se mejora la resistencia a la corrosión.

(b) El aumento del contenido de Mo de una aleación a base de Ni se traduce no solo en un aumento de los costes, sino además en un deterioro de la soldabilidad y la procesabilidad, ya que algunas veces pueden formarse compuestos intermetálicos, por ejemplo una fase sigma (σ), etc. debido a la segregación del Mo.

Por lo tanto, los inventores presentes han estudiado aleaciones a base de Ni que conservan una buena procesabilidad y al mismo tiempo proporcionan resistencia a la corrosión equivalente a la de las aleaciones a base de Ni que tienen contenidos elevados de Mo, por ejemplo el Hastelloy C22 y el Hastelloy C276, controlando el contenido de Mo y situándolo en un 10% o menos en porcentaje en peso y empleando otros elementos. Como resultado de ello, los inventores han obtenido el hallazgo siguiente (c).

(c) Es posible lograr la formación de películas delgadas y densas de pasivado en las superficies de una aleación a base de Ni que incluya Cu.

Por consiguiente, con el fin de reducir los costes, los inventores presentes han estudiado también la resistencia a la corrosión causada por el ácido sulfúrico y la resistencia a la corrosión causada por el ácido clorhídrico empleando varias aleaciones a base de Ni, cuyos contenidos de Ni están controlados y se sitúan entre el 40 y el 60% en porcentaje en peso y que contienen del 20 al 30% de Cr, Cu y Mo empleando como composición básica una composición de Ni-Cr-Cu-Mo.

Como resultado de ello, los inventores presentes han obtenido el hallazgo siguiente (d).

(d) Asegurando no solo que los contenidos de Mo y Cu estén controlados a título individual, sino también que los contenidos de estos elementos cumplan la ecuación $0,5Cu + Mo \geq 7$, es posible alcanzar una excelente resistencia a la corrosión en aquellos entornos que contengan no solo ácido sulfúrico sino también ácido clorhídrico.

La aleación a base de Ni según la presente invención se ha generado en base a los hallazgos recién descritos.

Los principales puntos de la presente invención son las aleaciones a base de Ni descritas en los siguientes apartados de [1] a [3].

[1] Una aleación a base de Ni, que, en porcentaje en peso, está formada por C: no más del 0,03%, Si: del 0,01 al 0,5%, Mn: del 0,01 al 1,0%, P: no más del 0,03%, S: no más del 0,01%, Cr: de no menos del 20% a menos del 30%, Ni: de más del 40% a no más del 60%, Cu: de más del 2% a no más del 5,0%, Mo: del 5,0 al 10%, Al: del 0,005 al 0,5%, W: del 0,2 al 10% y N: de más del 0,02% a no más del 0,3% y opcionalmente uno o más elementos elegidos entre Ca: no más del 0,01% y Mg: no más del 0,01%, siendo el resto Fe e impurezas, en la cual se cumple la siguiente expresión (1):

$$0{,}5Cu + Mo \geq 7 \quad (1),$$

en la que cada símbolo de elemento de la expresión (1) representa el contenido del elemento en cuestión en porcentaje en peso.

La invención recién mencionada en [1] referida la aleación a base de Ni se entenderá como “la presente invención”.

Efectos de la invención

La aleación a base de Ni de la presente invención tiene una excelente resistencia a la corrosión, equivalente a la de las aleaciones a base de Ni que tienen contenidos elevados de Mo, por ejemplo el Hastelloy C22 y el Hastelloy C276, en entornos corrosivos severos que contienen ácidos reductores, por ejemplo ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, junto con una excelente procesabilidad. Por esta razón, la aleación a base de Ni puede emplearse de modo conveniente como material de coste bajo para diversos tipos de elementos estructurales, por ejemplo los de los intercambiadores de calor refrigerados con aire mediante refrigeradores de aletas, los precalentadores de aire empleados en las refinerías de petróleo, las plantas petroquímicas y similares así como los de los equipos de desulfuración de gases de combustión, humos de combustión, chimeneas y similares en plantas térmicas de generación de electricidad.

Mejor modo de llevar la invención a la práctica

A continuación se describe con detalle la aleación a base de Ni de la presente invención. En la descripción que sigue, el símbolo “%” referido a la composición química de la aleación a base de Ni indica “% en peso”, a menos que se especifique otra cosa.

C: no más del 0,03%

El C (carbono) se combina con el Cr contenido en la aleación y precipita en forma de carburos de Cr, que contribuyen a mejorar la resistencia a temperaturas elevadas en las superficies límites de los granos. No obstante, si el contenido de C supera el 0,03%, entonces se forman zonas empobrecidas en Cr en la proximidad de las superficies límites de los granos. Esto se traduce en un deterioro de la resistencia intergranular a la corrosión. Por lo tanto, el contenido de C se fija en no más del 0,03%. El contenido de C se fija con mayor preferencia en no más del 0,02%.

Con el fin de asegurar el efecto recién descrito del C, el contenido de C se fijará con preferencia en no menos del 0,002%.

Si: del 0,01 al 0,5%

El Si (silicio) es un elemento esencial no solo para lograr un efecto desoxidante, sino también para aumentar la resistencia a la oxidación. Por esta razón debería incluirse un contenido de Si de no menos del 0,01%. No obstante, el Si se segrega en las superficies límites de los granos y reacciona con la escoria de combustión que contiene cloruros, provocando la corrosión intergranular. Además, un contenido excesivo de Si de más del 0,5% deteriora las propiedades mecánicas, tales como la ductilidad, etc. Por lo tanto, el contenido de Si se fija entre el 0,01 y el 0,5%. El límite inferior del contenido de Si es con mayor preferencia el 0,1% y el límite superior del mismo es con mayor preferencia el 0,4%.

Mn: del 0,01 al 1,0%

El Mn (manganeso) es un elemento de formación austenítica y tiene efecto desoxidante. Además el Mn se combina con el S contenido en una aleación y forma el MnS, que mejora la procesabilidad en caliente. Con el fin de asegurar estos efectos es necesario un contenido de Mn de no menos del 0,01%. No obstante, si el contenido de Mn rebasa el 1,0%, la procesabilidad se deteriora negativamente y además se desequilibra también la soldabilidad. Por lo tanto, el contenido de Mn se fija entre el 0,01 y el 1,0%. El límite inferior del contenido de Mn es con mayor preferencia el 0,1% y el límite superior del mismo es con mayor preferencia el 0,6%.

P: no más del 0,03%

El P (fósforo) es un elemento de tipo impureza que procede de las materias primas, etc. Un contenido elevado de P desequilibra la soldabilidad y la procesabilidad; en particular, cuando el contenido de P supera el 0,03%, el deterioro de la soldabilidad y la procesabilidad se convierte en notable. Por lo tanto, el contenido de P se fija en no más del 0,03%. El contenido de P es con mayor preferencia de no más del 0,015%.

S: no más del 0,01%

El S (azufre) es también un elemento de tipo impureza que procede de las materias primas, etc. Un contenido elevado de S desequilibra la soldabilidad y la procesabilidad; en particular, cuando el contenido de S supera el 0,01%, el deterioro de la soldabilidad y la procesabilidad se convierte en notable. Por lo tanto, el contenido de S se fija en no más del 0,01%. El contenido de S es con mayor preferencia de no más del 0,002%.

Cr: de no menos del 20% a menos del 30%

El Cr (cromo) tiene el efecto de asegurar la resistencia mecánica a temperaturas elevadas y la resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas. Con el fin de lograr estos efectos es necesario un contenido de Cr de no menos del 20%. No obstante, en el caso de entornos, en los que el Cr no se pasiva, por ejemplo un entorno de ácido clorhídrico, etc., el Cr se disuelve con rapidez, si se compara con el Fe y Ni. Por esta razón, cuando el nivel del contenido de Cr es elevado, en particular cuando el nivel del contenido de Cr se sitúa en no menos del 30%, entonces el Cr puede deteriorar la resistencia a la corrosión en sentido negativo; y además se produce un deterioro de la soldabilidad y la procesabilidad. Por lo tanto, el contenido de Cr se fija entre no menos del 20% y menos del 30%. El intervalo de contenidos de Cr se sitúa con mayor preferencia entre no menos del 20% y menos del 25%.

Ni: de más del 40% a no más del 60%

El Ni (níquel) es un elemento que estabiliza la microestructura austenítica y es un elemento esencial para asegurar la resistencia a la corrosión. No obstante, si el contenido de Ni es de no más del 40%, es imposible obtener en grado suficiente el efecto recién mencionado. Por otro lado, dado que el Ni es un elemento caro, un nivel elevado del contenido de Ni se convierte en un gran incremento de los costes; en particular, cuando el nivel del contenido de Ni es de más del 60%, entonces el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión es pequeño si se compara con el aumento del coste de la aleación, de lo cual resulta un equilibrio muy deficiente entre el “coste de la aleación y la resistencia a la corrosión”. Por lo tanto, el contenido de Ni se fija entre más del 40% y no más del 60%. El límite inferior del contenido de Ni es con mayor preferencia el 42%. El contenido de Ni es con mayor preferencia de menos del 50%.

Cu: de más del 2,0% a no más del 5,0%

El Cu (cobre) es un elemento indispensable para mejorar la resistencia a la corrosión provocada no solo por el ácido sulfúrico sino también por el ácido clorhídrico en la aleación a base de Ni de la presente invención. El Cu contribuye también a la mejora de la resistencia mecánica a temperaturas elevadas. Con el fin de lograr estos efectos es necesario un contenido de Cu de más del 2,0%. No obstante, incluso cuando el Cu está presente en un nivel de más del 5%, no solo no aumentan de modo correspondiente los efectos recién descritos, sino que se produce en sentido negativo un deterioro de la soldabilidad y/o la procesabilidad. Por esta razón, el contenido de Cu se fija entre más del 2,0% y no más del 5,0%. El contenido de Cu será con mayor preferencia de más del 2,5% y con preferencia especial de más del 3,0%. El límite superior del contenido de Cu es con mayor preferencia el 4,5% y con preferencia especial el 4,0%.

Mo: del 5,0 al 10%

Junto con el Cu, el Mo (molibdeno) es un elemento indispensable para mejorar la resistencia a la corrosión provocada no solo por el ácido sulfúrico sino también por el ácido clorhídrico en la aleación a base de Ni de la presente invención. Además, el Mo contribuye también a mejorar la resistencia mecánica a temperaturas elevadas. Con el fin de obtener tales efectos es necesario un contenido de Mo de no menos del 5,0%. No obstante, un contenido excesivo de Mo provoca la precipitación de la fase sigma (σ) y el deterioro de la soldabilidad y procesabilidad; en particular, cuando el contenido de Mo supera el 10%, el deterioro de la soldabilidad y la procesabilidad se vuelve notable. Por lo tanto, el contenido de Mo se fija entre el 5,0 y el 10%. El límite superior del mismo es con preferencia el 8,0% y con mayor preferencia el 7,0%.

Al: del 0,005 al 0,5%

Con el fin de obtener un efecto desoxidante es necesario que el contenido de Al sea no menos del 0,005%. No obstante, cuando Al está presente en un contenido que supera el 0,5%, entonces se satura el efecto anterior y aumenta el coste de la aleación. Por otro lado surge un deterioro de la procesabilidad en caliente. Por lo tanto, el contenido de Al se fijará entre el 0,005 y el 0,5%. El límite inferior del contenido de Al es con mayor preferencia el 0,03% y el límite superior del mismo es con mayor preferencia el 0,3%.

N: de más del 0,02% a no más del 0,3%

El N (nitrógeno) es uno de los elementos, que contribuye a estabilizar la microestructura austenítica y amplía la resistencia al picado (= a la formación de cráteres). Para lograr dichos efectos es necesario que el contenido de N supere el 0,02%. No obstante, un contenido excesivo de N facilita la formación del número de nitruros y provoca el deterioro de la procesabilidad en caliente; en particular, cuando el contenido de N supere el 0,3%, el deterioro de la procesabilidad en caliente se hace notable. Por lo tanto, el contenido de N se fijará entre más del 0,02% y no más

del 0,3%. El límite inferior del contenido de N es con preferencia de más del 0,05% y el límite superior del mismo es con preferencia el 0,2%. Además, el límite inferior del contenido de N es con mayor preferencia más del 0,08% y con preferencia todavía mayor de más del 0,10%.

Incluso cuando los contenidos de C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Cu, Mo, A1 y N se hallan situados dentro de los intervalos recién indicados, puede haber casos en los que es imposible asegurar una resistencia excelente a la corrosión provocada no solo por el ácido sulfúrico sino también por el ácido clorhídrico. Por esta razón es necesario que la aleación a base de Ni según la presente invención [1] cumpla con la expresión (1) además de la definición de los intervalos antes descritos para los contenidos de cada elemento;

$$0{,}5Cu + Mo \geq 7 \qquad (1),$$

en la que cada símbolo de elemento de la anterior expresión (1) representa el contenido del elemento en cuestión en porcentaje en peso.

Esto equivale a decir que si los contenidos de Cu y Mo están dentro de los intervalos recién descritos y además cumplen con la anterior expresión (1), entonces es posible formar películas pasivadas en las superficies de la aleación a base de Ni en entornos de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico; y por lo tanto, ya es posible asegurar una excelente resistencia a la corrosión provocada no solo por el ácido sulfúrico sino también por el ácido clorhídrico.

El límite superior del valor del lado izquierdo de la expresión (1) puede ser 12,5, que es lo que se espera para el caso en el que el contenido de Cu y el contenido de Mo se hallan en sus límites superiores respectivos del 5,0% y del 10%.

El resto de la aleación a base de Ni según la presente invención está formado por Fe y otros elementos de tipo impureza procedentes de varios factores del proceso de fabricación. Es decir, el componente principal del resto de la presente invención está formado por el Fe. A continuación se explica este hecho.

El Fe (hierro) tiene el efecto de asegurar la resistencia mecánica de una aleación a base de Ni y también de reducir el contenido de Ni con el fin de reducir el coste de la aleación. Por esta razón, en la aleación a base de Ni según la presente invención está definido que el resto esté formado por Fe e impurezas. El límite superior del contenido de Fe, que es el principal componente del resto, puede adoptar valores próximos al 32,4%, que se espera para el caso, en el que los contenidos de Si, Mn, Cr, Ni, Cu, A1 y N tengan los valores respectivos en los límites inferiores de los intervalos descritos previamente, todo los contenidos de C, P y S tengan valores próximos al 0 y el contenido de Mo tenga valores próximos al 5,5% (a saber, el valor del lado derecho de la expresión (1) mencionada antes es 6,5).

Por las razones indicadas antes se define que la aleación a base de Ni según la presente invención esta formada por los elementos de C a N y W y opcionalmente Ca y/o Mg, dentro de los intervalos indicados antes, que el resto está formado por Fe e impurezas y que se cumple la anterior expresión [1].

La aleación a base de Ni de la presente invención puede contener además, en lugar de una parte del Fe, según convenga, uno o más elementos elegidos entre Ca y Mg.

Los elementos opcionales recién indicados se describen a continuación.

W: del 0,2 a no más del 10%

El W (tungsteno) es un elemento que tiene el efecto de mejorar la resistencia al picado (formación de cráteres) y de aumentar la resistencia mecánica a temperaturas elevadas. Por lo tanto, con el fin de lograr estos efectos se incluye el W. El Cr y el Mo facilitan la formación de la fase sigma (σ) y, con ello, se deteriora la soldabilidad y la procesabilidad. No obstante, con la incorporación de W, que tiene una acción y efecto similares a los del Mo en lo que respecta a la resistencia al picado (formación de cráteres) y a la resistencia mecánica a temperaturas elevada, es posible prevenir el deterioro de la soldabilidad y la procesabilidad debido a la formación de la fase sigma (σ). Por otro lado, un contenido excesivo de W, en particular, un contenido de W que supere el 10%, induce también el deterioro de la soldabilidad y la procesabilidad. Por lo tanto se incluye al W y el contenido de W se fija en no más del 10%.

Con el fin de asegurar los efectos anteriores del W, el contenido de W será no menos del 0,02%. Por esta razón se incluye al W y el contenido de W se sitúa entre el 0,2 y el 10%. El límite superior del mismo es con mayor preferencia el 8,0% y con preferencia especial el 6,0%.

El Ca y el Mg son elementos que tienen el efecto de mejorar la procesabilidad en caliente. Por lo tanto, con el fin de lograr este efecto, se pueden incluir los elementos anteriores. El Ca y el Mg recién nombrados se describen a continuación.

Ca: no más del 0,01%

El Ca (calcio) tiene el efecto de mejorar la procesabilidad en caliente. No obstante, un contenido de Ca que supere el 0,01% desequilibra las propiedades mecánicas, por ejemplo la tenacidad, etc., ya que disminuye de modo notable el grado de limpieza de la aleación. Por esta razón, cuando se incluya el Ca, el contenido de Ca se fijará en no más del 0,01%.

Con el fin de asegurar el efecto anterior del Ca, el contenido de Ca será con preferencia no menos del 0,0005%. Por esta razón, cuando se incluya el Ca, el contenido de Ca será con preferencia del 0,0005 al 0,01%. Si se incluye el Ca, el límite superior del contenido de Ca será con mayor preferencia el 0,005%.

Mg: no más del 0,01%

El Mg (magnesio) tiene también el efecto de mejorar la procesabilidad en caliente. No obstante, un contenido de Mg que supere el 0,01% desequilibra las propiedades mecánicas, por ejemplo la tenacidad, etc., ya que disminuye de modo considerable el grado de limpieza de la aleación. Por esta razón, se si incluye el Mg, el contenido de Mg se fijará en no más del 0,01%.

Con el fin de asegurar el anterior efecto del Mg, el contenido de Mg se situará con preferencia en no menos del 0,0005%. Por esta razón, cuando se incluye el Mg, el contenido de Mg se situará con preferencia entre el 0,0005 y el 0,01%. Si se incluye el Mg, el límite superior del contenido de Mg será con mayor preferencia el 0,005%.

Los elementos descritos antes, a saber el Ca y el Mg, pueden incluirse a título individual en forma de uno solo de estos elementos o a título colectivo, es decir, ambos elementos. Si se incluyen estos elementos, el contenido total de los mismos será con preferencia de no más del 0,015%.

Por las razones recién mencionadas, la aleación a base de Ni según la presente invención se define como aquella que contiene W: del 0,2 a no más del 10%.

De igual manera, la aleación a base de Ni según la presente invención se define como aquella que contiene opcionalmente uno o más elementos adicionales elegidos entre Ca: no más del 0,01% y Mg: no más del 0,01%.

Las aleaciones a base de Ni según la presente invención pueden transformarse en las formas deseadas, por ejemplo pero sin limitarse a ellas: planchas, pero también tubos y conductos sin costuras, también barras, etc., realizando operaciones tales como la fusión, la colada, el procesado en caliente, el procesado en frío, la soldadura, etc. Además, con el fin de obtener las propiedades mecánicas deseadas, después del moldeo puede realizarse también un tratamiento térmico, por ejemplo un tratamiento con una solución, etc.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención de modo más específico. Con todo, estos ejemplos no limitan en modo alguno el alcance de la presente invención.

Ejemplos

En un horno de alta frecuencia conectado al vacío se funden varias aleaciones a base de Ni que tienen las composiciones químicas indicadas en la tabla 1, formando planchas de un grosor de 15 mm por métodos habituales, a saber, realizando un forjado en caliente, un laminado en caliente entre rodillos o un laminado en frío. Después de tales tratamientos se efectúa un tratamiento en caliente en solución a 1150ºC y después se producen por mecanizado piezas que tienen un grosor de 2 mm, una anchura de 10 mm y una longitud de 50 mm.

Las aleaciones de 1 a 4 indicadas en la tabla 1 son aleaciones a base de Ni que tienen composiciones químicas que pertenecen al intervalo regulado por la presente invención. Por otro lado, las aleaciones de 6 a 15 son aleaciones a base de Ni de ejemplos comparativos, cuyas composiciones químicas están fuera del intervalo regulado por la presente invención. Entre las aleaciones a base de Ni de los ejemplos comparativos, la aleación 6 y la aleación 7 son aleaciones a base de Ni que corresponden al Hastelloy C276 y al Hastelloy C22, respectivamente.

Tabla 1

Clasificación	Aleación nº	Composición química (% en peso); resto: Fe e impurezas													lado izquierdo de la expresión (1)
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N	W	Ca	Mg	
ejemplos de la invención	1	0,006	0,17	0,39	0,003	0,0007	2,99	46,30	23,00	6,02	0,045	0,052	6,30	--	--	7,52
	2	0,006	0,19	0,23	0,003	0,0006	3,01	45,83	22,83	5,87	0,076	0,144	6,37	--	--	7,38
	3	0,006	0,18	0,23	0,003	0,0006	3,01	46,15	22,71	5,88	0,084	0,119	3,77	0,0005	0,0008	7,50
	4	0,007	0,15	0,22	0,014	0,0004	2,88	46,35	22,35	5,75	0,085	0,094	3,87	0,0019	--	7,19
ejemplos comparativos	6	0,002	0,07	0,41	0,008	0,0002	*0,13	57,95	*15,40	*15,65	0,210	*0,003	3,38	-	-	15,72
	7	0,003	0,04	0,11	0,006	0,0002	*0,15	58,35	21,00	*13,49	0,190	*0,010	2,71	-	-	13,57
	8	0,009	0,23	0,41	0,001	0,0010	3,02	46,32	22,98	* -	0,061	0,067	7,13	0,0020	*	* 1,51
	9	0,008	0,21	0,42	0,001	0,0010	*1,04	45,93	22,85	3,05	0,064	0,139	6,87	0,0019	-	* 3,57
	10	0,007	0,22	0,42	0,001	0,0010	*1,04	49,98	26,20	* -	0,057	0,123	7,28	0,0021	-	* 0,52
	11	0,006	0,18	0,23	0,003	0,0006	3,05	45,93	22,63	* 2,94	0,093	0,107	* -	-	-	* 4,47
	12	0,005	0,17	0,39	0,003	0,0006	2,95	46,25	23,10	* 3,07	0,046	0,038	6,85	-	-	* 4,55
	13	0,006	0,21	0,21	0,005	0,0007	4,93	45,98	23,01	* 3,73	0,082	0,077	0,39	0,0009	-	* 6,20
	14	0,008	0,18	0,20	0,004	0,0009	2,41	46,03	22,81	5,09	0,079	0,063	0,41	0,0008		* 6,29
	15	0,007	0,17	0,22	0,016	0,0004	2,94	46,95	22,70	* 4,90	0,085	0,092	2,56	0,0043	-	* 6,37

lado izquierdo de la expresión (1): 0,5 Cu + Mo
El asterisco * indica que los valores están situados fuera de las condiciones reguladas por la presente invención.

Se ensayan las piezas así obtenidas de 2 mm de grosor de cada aleación a base de Ni sumergiéndolas en un baño de ácido clorhídrico del 3 % en peso a 60ºC durante 6 horas y en un baño de ácido sulfúrico del 20 % en peso a 80ºC durante 24 horas, respectivamente.

Se quitan los depósitos de las superficies de las piezas después de la inmersión en el ácido clorhídrico recién mencionado, después se determina cada pérdida de peso a partir de las diferencias de peso antes y después del ensayo y se calcula cada grado de corrosión para evaluar la resistencia a la corrosión por ácido clorhídrico.

De igual manera se quitan los depósitos de las superficies de las piezas después de la inmersión en el ácido sulfúrico antes mencionado, después se determina cada pérdida de peso a partir de las diferencias de peso antes y después del ensayo y se calcula cada grado de corrosión para evaluar la resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico.

Los resultados de la investigación de la resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico y por ácido clorhídrico se recogen en la tabla 2.

Tabla 2

Clasificación	ensayo nº	aleación nº	resistencia a la corrosión por ácido clorhídrico (mm/año)	resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico (mm/año)
ejemplos de la invención	1	1	0,04	0,01
	2	2	0,01	0,03
	3	3	0,02	0,03
	4	4	0,03	0,02
ejemplos comparativos	6	*6	0,03	0,06
	7	*7	0,02	0,03
	8	*8	0,70	0,34
	9	*9	1,91	0,35
	10	*10	0,96	0,79
	11	*11	1,17	0,22
	12	*12	1,64	0,08
	13	*13	1,24	0,03
	14	*14	1,47	0,02
	15	*15	1,63	0,03
En las columnas de “resistencia a la corrosión por ácido clorhídrico” y “resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico” se determina cada pérdida de peso a partir de las diferencias de peso antes y después del ensayo y se calcula cada grado de corrosión. El asterisco * indica que están fuera de las condiciones reguladas por la presente invención.				

De la tabla 2 se deduce que en el caso de los ensayos nº de 1 a 4 de los ejemplos de la invención, en los que se emplean aleaciones a base de Ni de 1 a 4 satisfacen las condiciones reguladas por la presente invención, se obtiene una excelente resistencia a la corrosión (es decir, excelente resistencia a la corrosión no solo por ácido sulfúrico sino también por ácido clorhídrico); a saber, la excelente resistencia a la corrosión es equivalente a la que se obtiene en los ensayos nº 6 y 7 en los que se emplean el Hastelloy C276 y el Hastelloy C22, respectivamente.

Por el contrario, cuando los contenidos de Cu y Mo no cumplen la expresión (1), se pone de manifiesto que no solo en las aleaciones a base de Ni, en las que el intervalo de contenidos de cada elemento cumple el intervalo regulado por la presente invención (las aleaciones 14 y 15 de los ensayos nº 14 y 15) y sino también en aquellas, en las que el intervalo de contenidos de cada elemento no cumple el intervalo regulado (las aleaciones de 8 a 13 de los ensayos nº de 8 a 13), el grado de corrosión por lo menos en forma de resistencia a la corrosión al ácido clorhídrico o al ácido sulfúrico aumenta con respecto a los ensayos nº 6 y 7, en los que se emplean el Hastelloy C276 y el Hastelloy C22, respectivamente. Tal como se ha mencionado antes, cuando los contenidos de Cu y Mo de la aleación a base de Ni no cumplen la expresión (1), la resistencia a la corrosión de dicha aleación es pobre (deficiente).

En las aleaciones a base de Ni de 1 a 4 que cumplen las condiciones reguladas por la presente invención, se realiza por separado un ensayo de tracción a temperatura elevada empleando una máquina de ensayo de tipo “thermorester” para investigar la procesabilidad en caliente. Se pone de manifiesto que la procesabilidad en caliente resultante es buena.

Aplicabilidad industrial

La aleación a base de Ni de la presente invención tiene una excelente resistencia a la corrosión, equivalente a la de las aleaciones a base de Ni que tienen contenidos elevados de Mo, por ejemplo el Hastelloy C22 y el Hastelloy C276, en entornos corrosivos severos que contienen ácidos reductores, por ejemplo ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, y al mismo tiempo una excelente procesabilidad. Por esta razón, la aleación a base de Ni puede emplearse de modo conveniente como material de bajo coste para varios tipos de elementos estructurales, por ejemplo los intercambiadores de calor refrigerados por aire y los precalentadores de aire empleados en las refinerías de petróleo, plantas petroquímicas y similares así como los equipos de desulfuración de gases de combustión, humos de combustión, chimeneas y similares en plantas térmicas de generación de electricidad.

REIVINDICACIONES

1. Una aleación a base de Ni, que, en porcentaje en peso, contiene C: no más del 0,03%, Si: del 0,01 al 0,5%, Mn: del 0,01 al 1,0%, P: no más del 0,03%, S: no más del 0,01%, Cr: de no menos del 20% a menos del 30%, Ni: de más del 40% a no más del 60%, Cu: de más del 2% a no más del 5,0%, Mo: del 5,0 al 10%, Al: del 0,005 al 0,5%, W: del 0,2 al 10% y N: de más del 0,02% a no más del 0,3% y opcionalmente uno o más elementos elegidos entre Ca: no más del 0,01% y Mg: no más del 0,01%, siendo el resto Fe e impurezas, en la que se cumple la siguiente expresión (1):

$$0{,}5Cu + Mo \geq 7 \quad (1),$$

en la que cada símbolo de elemento de la expresión (1) representa el contenido del elemento en cuestión en porcentaje en peso.