

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 567 193

61 Int. Cl.:

C21D 8/00 (2006.01) C21D 9/00 (2006.01) C21D 1/09 (2006.01) C21D 1/26 (2006.01) C22C 38/44 (2006.01) C22C 28/00 (2006.01) C22C 19/05 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓI

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 18.04.2002 E 02725712 (0)
   (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 02.03.2016 EP 1392873
- (54) Título: Método de producción de aceros inoxidables que tiene una resistencia a la corrosión mejorada
- (30) Prioridad:

24.04.2001 US 841330

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 20.04.2016

(73) Titular/es:

ATI PROPERTIES, INC. (100.0%) 1600 N.E. OLD SALEM ROAD ALBANY, OR 97321-0580, US

(72) Inventor/es:

GRUBB, JOHN F. y FRITZ, JAMES D.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

### **DESCRIPCIÓN**

Método de producción de aceros inoxidables que tiene una resistencia a la corrosión mejorada

La presente invención se refiere a un método para la producción de aceros inoxidables al Cr-Ni-Mo que tienen un alto grado de resistencia a la corrosión localizada. Más en particular, los aceros inoxidables producidos por el método de la presente invención pueden poner de manifiesto una mayor resistencia a la picadura, corrosión por grietas, y la fisuración por corrosión bajo tensión, haciendo que los aceros sean adecuados para distintos usos, tales como, por ejemplo, en entornos que contienen iones cloruro. Estos usos incluyen, pero no se limitan a, tubos de condensador, equipos de plataformas en alta mar, intercambiadores de calor, construcción de carcasa y tanque para las industrias de la pasta y el papel, equipos de procesos químicos, equipos de elaboración de cerveza, calentadores de alimentación de agua, aplicaciones de desulfurización de gases de combustión y uso en regiones marítimas o costeras en las que la aleación puede estar expuesta a condiciones atmosféricas marinas.

#### 15 Descripción de los antecedentes de la invención

20

25

40

55

60

65

Las aleaciones de acero inoxidable poseen propiedades generales de resistencia a la corrosión, que las hacen útiles para diversas aplicaciones en entornos corrosivos. Ejemplos de aleaciones de acero inoxidable resistentes a la corrosión se ven en la Patente de Estados Unidos n.º 4.545.826 de McCunn y n.º 4.911.886 de Pitler y en el documento WO 01/68929 A1. A pesar de la resistencia general a la corrosión de las aleaciones de acero inoxidable, los entornos que contienen iones cloruro, tales como el agua de mar y ciertos entornos de procesamiento químico, pueden ser muy agresivos corroyendo estas aleaciones. El ataque corrosivo aparece más habitualmente en forma de picaduras y corrosión por grietas, que pueden convertirse en formas severas de corrosión. Las picaduras suponen un proceso de formación de pequeñas cavidades localizadas sobre la superficie metálica debido a la corrosión. Estas cavidades son el resultado de la corrosión localizada y por lo general se limitan a un punto o zona pequeña. La corrosión por grietas, que se puede considerar una forma grave de picaduras, es una corrosión localizada de una superficie metálica en, o inmediatamente adyacente a, una zona que está protegida de la exposición total al medio ambiente por la superficie de otro material.

30 En las pruebas y el desarrollo de aleaciones de este tipo, la resistencia a la corrosión de una aleación se puede predecir por su Temperatura crítica de corrosión por grietas (Critical Crevice Corrosion Temperature o "CCCT", en inglés). La CCCT de una aleación es la temperatura más baja a la que se produce corrosión por grietas sobre muestras de la aleación en un entorno específico. La CCCT normalmente se determina de acuerdo con la norma ASTM G-48. Cuanto mayor sea la CCCT, mayor es la resistencia a la corrosión de la aleación. Por lo tanto, para aleaciones expuestas a entornos corrosivos más duros es deseable que la aleación tenga una CCCT tan alta como sea posible.

Las aleaciones de acero inoxidable superaustenítico que contienen cromo y molibdeno proporcionan una resistencia a la corrosión mejorada por picaduras y grietas en comparación con las aleaciones de la técnica anterior. El cromo contribuye a la resistencia a la oxidación y a la corrosión general de la aleación. También tiene los efectos deseados de aumentar la CCCT de una aleación y promover la solubilidad del nitrógeno, cuya importancia se describe a continuación.

El níquel, un elemento común que se usa en aleaciones de acero inoxidable, normalmente se añade con el fin de hacer que la aleación sea austenítica, así como para contribuir a la resistencia de la fisuración por corrosión bajo tensión (stress corrosion cracking o "SCC", en inglés). El SCC es un mecanismo de corrosión en el que la combinación de una aleación susceptible, un esfuerzo de tracción sostenido, y un entorno particular conducen a la fisuración del metal. Normalmente, la adición de níquel y molibdeno a un acero inoxidable aumenta su resistencia a la SCC en comparación con los aceros inoxidables austeníticos convencionales. Sin embargo, el níquel y las aleaciones que contienen molibdeno no son totalmente inmunes a la SCC.

El molibdeno se puede añadir a una aleación de acero inoxidable para aumentar la resistencia de la aleación a las picaduras y a la corrosión por grietas provocada por iones cloruro. Desafortunadamente, el molibdeno se puede segregar durante la solidificación, lo que resulta en la concentración de solo dos tercios del contenido promedio de molibdeno de la aleación en los núcleos de las dendritas. Durante la fundición de metales, el exceso de molibdeno se segrega en metal líquido por delante del frente de solidificación, lo que da lugar a la formación de una o más fases eutécticas dentro de la aleación. En un producto de fusión continua, por ejemplo, esta fase eutéctica con frecuencia se forma en o cerca de la línea central de la plancha. En muchas aleaciones austeníticas resistentes a la corrosión, el eutéctico se compone de fases de ferrita (solución cúbica de Fe-Cr centrada en el cuerpo (BCC)), además de austenita (solución cúbica de Fe-Ni-Cr centrada en las caras (FCC)). Para ciertas composiciones de aleación útiles en relación con la presente invención, se ha observado que el eutéctico se compone de austenita más fases intermetálicas. La fase intermetálica normalmente es fase sigma, chi, o de Laves. Aunque las fases sigma y chi tienen estructuras diferentes, pueden tener composiciones similares, dependiendo de las condiciones de formación de la fase intermetálica. Estas fases intermetálicas, así como otras fases eutécticas, pueden comprometer la resistencia a la corrosión de la aleación.

Normalmente se puede añadir nitrógeno a una aleación para suprimir el desarrollo de las fases sigma y chi, contribuyendo así a la microestructura austenítica de la aleación y promoviendo valores más altos de CCCT. Sin embargo, el contenido de nitrógeno se debe mantener bajo para evitar la porosidad en la aleación y problemas durante el trabajo en caliente. El nitrógeno también contribuye a aumentar la resistencia de la aleación, así como a una mayor resistencia a la corrosión por picaduras y grietas.

Normalmente, en muchas aplicaciones industriales es crítica la capacidad de una aleación para resistir el ataque corrosivo localizado. Por lo tanto, existe la necesidad de un método de producción de aceros inoxidables que proporcionen una resistencia a la corrosión mejorada por picaduras y grietas. Más en particular, existe una necesidad de un método de producción de aceros inoxidables que proporcionen una resistencia a la corrosión mejorada por picaduras y grietas a temperaturas más altas, como se indica, por ejemplo, mediante la CCCT.

Las patentes de Estados Unidos 4.818.484 y Estados Unidos 4.554.028 desvelan el tratamiento por refundición y/o recocido de aleaciones de acero inoxidable austenítico al Cr-Ni-Mo que tienen buenas propiedades de resistencia a la corrosión.

La invención proporciona un método para mejorar la resistencia a la corrosión de un acero inoxidable que comprende una fase austenítica, de acuerdo con la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas.

- La presente invención se refiere a las necesidades descritas anteriormente proporcionando un método para la producción de aceros inoxidables al Cr-Ni-Mo que tienen una resistencia a la corrosión mejorada. En una forma, el método incluye proporcionar un artículo de un acero inoxidable que incluye cromo, níquel y molibdeno y que tiene un PRE<sub>N</sub> superior o igual a 50, y la refundición de al menos una parte del artículo para homogeneizar esa parte. Como ejemplos, una parte, tal como una región de la superficie del artículo, se puede volver a fundir, o todo el artículo se puede volver a fundir para homogeneizar el artículo o parte refundida. Como se usa en este documento, PRE<sub>N</sub> se calcula mediante la ecuación PRE<sub>N</sub> = Cr + (3,3 x Mo) + (30 x N), en la que Cr representa el porcentaje en peso de cromo en la aleación, Mo representa el porcentaje en peso de molibdeno en la aleación, y N representa el porcentaje en peso de nitrógeno en la aleación.
- La presente invención además aborda las necesidades descritas anteriormente proporcionando un método para la producción de dichos aceros inoxidables resistentes a la corrosión, en el que una masa fundida de acero inoxidable que incluye cromo, níquel y molibdeno y que tiene un PRE<sub>N</sub> superior o igual a 50 (calculado por la ecuación anterior) se convierte en un lingote, plancha u otro artículo, y se recuece posteriormente durante un periodo prolongado. El tratamiento de recocido se puede llevar a cabo antes o después del trabajo en caliente y se realiza a una temperatura y durante un tiempo suficientes para aumentar la homogeneidad (es decir, "homogeneizar") del acero inoxidable.
  - Los inventores han determinado que el método de la presente invención aumenta significativamente la temperatura crítica de la corrosión por grietas (CCCT) de los aceros inoxidables al Cr-Ni-Mo producidos por el método sin el aumento de los costes de los aditivos de la aleación. Además, el método de la presente invención mejora la resistencia a la corrosión sin afectar a las operaciones de fabricación asociadas a un mayor procesamiento de materiales aleados.
- La presente invención también se refiere a aceros inoxidables al Cr-Ni-Mo resistentes a la corrosión producidos por el método de la presente invención, y a los artículos formados de o que incluyen los aceros. Dichos artículos incluyen, por ejemplo, placas y láminas.
- El lector apreciará los detalles y ventajas anteriores de la presente invención, además de otros, al considerar la siguiente descripción detallada de realizaciones de la invención. El lector también puede comprender detalles y ventajas adicionales de la presente invención después de preparar y/o usar el método y/o los aceros inoxidables de la presente invención.

## Breve descripción de las figuras

10

15

40

60

65

- La Figura 1 es un diagrama de las fases a alta temperatura en una aleación que muestra el efecto de la temperatura sobre la homogeneidad de la aleación, basado en la temperatura de la máxima solubilidad del molibdeno;
  - la Figura 2 es un gráfico de barras que compara los valores de CCCT obtenidos a partir de los resultados de una prueba ASTM G-48 Práctica B modificada de corrosión por grietas realizada sobre (i) un acero inoxidable no homogeneizado con un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 producido mediante un método de la técnica anterior, (ii) un acero inoxidable al Cr-Ni-Mo con un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 producido mediante un método de la técnica anterior y procesado por ESR, y (iii) un acero inoxidable al Cr-Ni-Mo con un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 producido mediante un método de la técnica anterior y recocido a 2150 °F (1177 °C) durante dos horas aproximadamente; y la Figura 3 es un gráfico de barras que compara los valores de CCCT obtenidos a partir de los resultados de una prueba ASTM G-48 Práctica D modificada de corrosión por grietas realizada sobre (i) un acero inoxidable al Cr-Ni-Mo no homogeneizado con un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 preparado mediante un método de la técnica

anterior, y (ii) un acero inoxidable al Cr-Ni-Mo con un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 preparado mediante un método de la técnica anterior y recocido a 2150 °F (1177 °C) durante aproximadamente dos horas.

#### Descripción detallada de realizaciones de la invención

5

10

15

20

30

35

40

45

50

Sería muy ventajoso un proceso para producir un artículo resistente a la corrosión que presente resistencia a la corrosión por picaduras y grietas. La presente invención se refiere a un método de producción de un artículo de una aleación homogénea de acero inoxidable al Cr-Ni-Mo que tiene un alto grado de resistencia a la corrosión. Las propiedades de resistencia a la corrosión únicas observadas en la presente descripción se pueden producir al combinar (i) la preparación de una masa fundida de acero inoxidable al Cr-Ni-Mo con un número equivalente de resistencia a picaduras (Pitting Resistance Equivalent number, PRE<sub>N</sub>, en inglés) superior o igual a 50,0 (calculado a partir de PRE<sub>N</sub> = Cr + (3,3 x Mo) + (30 x N), en la que Cr representa el porcentaje en peso de cromo en la aleación, Mo representa el porcentaje en peso de molibdeno en la aleación, y N representa el porcentaje en peso de nitrógeno en la aleación) y (ii) el procesamiento de una plancha o lingote u otro artículo formado a partir de la masa fundida para reducir la segregación de Mo y otros elementos de la aleación y/o homogeneizar el material separado previamente. Para homogeneizar una aleación se debe reducir la segregación de elementos aleantes. Sin embargo, la aleación no tiene por qué homogeneizarse en una composición completamente uniforme en todo el artículo para beneficiarse de una mayor resistencia a la corrosión.

Opcionalmente, la aleación puede contener hasta el 2 por ciento en peso de manganeso. El manganeso tiende a aumentar la solubilidad del nitrógeno. Como se ha indicado anteriormente, normalmente se puede añadir nitrógeno a una aleación para evitar el desarrollo de las fases sigma y chi, contribuyendo así a la microestructura austenítica de la aleación y promoviendo valores de CCCT más altos. El nitrógeno también contribuye a aumentar la resistencia de la aleación, así como a una mayor resistencia a la corrosión por grietas.

La resistencia relativa a la picadura de un acero inoxidable se puede correlacionar con la composición de la aleación usando la fórmula PRE<sub>N</sub>. Se han sugerido diversas fórmulas para determinar el PRE<sub>N</sub>. En este documento se usa una de estas fórmulas, como se ha expuesto anteriormente. El PRE<sub>N</sub>, a pesar de que no es una medida directa de la resistencia a la corrosión, proporciona una predicción útil, basada en la composición de la aleación, de la resistencia relativa de una aleación de acero inoxidable al ataque a la corrosión localizada inducida por cloruro.

Con un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 se ha comprobado que la aleación resultante del método de la presente invención demuestra una excelente resistencia al ataque por cloruro localizado tal como corrosión por picaduras y grietas. Sin embargo, lo que resulta determinante en la resistencia a la corrosión del metal es la composición de la aleación en la región local expuesta a condiciones de corrosión, más que la composición global promedio de la aleación. En el desarrollo de la presente invención, se descubrió que las aleaciones de acero inoxidable no homogéneas son más susceptibles a la corrosión que las aleaciones superausteníticas más homogéneas. Durante su producción, ciertos elementos aleantes se pueden segregar o concentrarse en fases secundarias. En estos casos, los elementos individuales que comprenden la aleación no se dispersan uniformemente por la aleación. Por lo tanto, aunque una composición como la diseñada puede ser eficaz en la resistencia a la corrosión, ciertas zonas localizadas de la aleación no comprenden la composición deseada. Estas zonas posteriormente pueden ser más susceptibles al ataque corrosivo por iones cloruro, dando lugar a corrosión por picaduras y grietas. Esto se demuestra por los problemas asociados a la segregación del molibdeno descrita previamente. Aunque el molibdeno contribuye a mejores propiedades de resistencia a la corrosión, se puede segregar en varias fases intermetálicas. En consecuencia, las zonas de la aleación que tienen concentraciones más bajas de molibdeno son más susceptibles al ataque corrosivo.

Normalmente, en un método de la técnica anterior se preparó un fundido que tiene la composición elemental de la aleación deseada. El fundido se puede preparar por cualquier medio convencional conocido en la producción de acero inoxidable, incluyendo, pero no limitado a, descarburación en argón-oxígeno ("AOD"). En un proceso de AOD, se puede preparar un pre-fundido en un horno de arco eléctrico cargando ferrocromo, ferrosilicio, chatarra de acero inoxidable, cal quemada y fluorita de alto contenido de carbono y fundiendo la carga a la temperatura deseada de una forma convencional. A continuación, el fundido se cuela, se descorifica, se pesa y se transfiere a un recipiente de AOD para su refinado con la química de la aleación deseada final.

A continuación el fundido se puede moldear por fusión en un lingote, plancha, u otro artículo. La fundición del artículo se puede conseguir mediante cualquier medio convencional conocido en la técnica, incluyendo, pero no limitado a, fundición continua de una plancha, fundición de lingotes, o fundición de láminas.

A continuación, el artículo moldeado se vuelve a calentar y se forja. El recalentamiento normalmente se realiza a una temperatura superior a 2000 °F (1093 °C) y se puede realizar a 2250-2300 °F (1232-1260 °C). La duración del recalentamiento varía con el espesor, pero debe ser lo suficientemente prolongada para alcanzar una temperatura esencialmente uniforme en toda la pieza de trabajo. Normalmente, se usan tiempos de aproximadamente 30 minutos por pulgada de espesor. La temperatura mínima de recalentamiento está limitada por el aumento de la resistencia del material a temperaturas más bajas, mientras que la fragilidad en caliente o fusión incipiente controla la temperatura superior. El artículo inicialmente se puede trabajar en caliente (forjar) a partir de una plancha o lingote por laminado en caliente o forjado, en función de la forma deseada del producto final, en una o más etapas.

## ES 2 567 193 T3

Opcionalmente, después de la etapa inicial de trabajo en caliente se puede llevar a cabo la preparación de superficies. Esta preparación de la superficie normalmente se realiza para eliminar los defectos superficiales. Estos defectos pueden incluir salpicaduras, costuras, astillas y grietas poco profundas en la lingotera.

- Para la placa de acero, la plancha forjada se puede cortar en este momento en piezas que proporcionarán el tamaño deseado de la placa una vez laminada hasta el espesor final deseado. A continuación cada pieza se puede trabajar adicionalmente en caliente recalentando a, por ejemplo, 2200-2250 °F (1204-1232 °C) como se ha descrito anteriormente y laminando en caliente hasta el espesor deseado.
- Para la lámina de acero, la plancha forjada normalmente se trabaja adicionalmente en caliente recalentando a 2250-2300 °F (1232-1260 °C) y se lamina hasta que su espesor se reduce de 1 a 1,5 pulgadas aproximadamente (25,4 a 38,1 mm). Este laminado normalmente es bidireccional (reducción durante el pasaje directo e inverso en un molino de inversión o molino Steckel), pero en algunos casos se puede realizar unidireccionalmente (reducción solo durante el pasaje directo). Tan pronto como se alcanza el espesor deseado, la plancha reducida, a menudo denominada plancha de transferencia, se introduce inmediatamente en un laminador en caliente de varios soportes en el que se reduce a un espesor enrollable, a menudo de 0,180 pulgadas de espesor aproximadamente, y posteriormente se bobina en caliente.
- Después de trabajar en caliente, el artículo se puede ser recocer. Para productos de lámina y placa, el recocido en general se realiza por encima de 2000 °F aproximadamente (1093 °C), seguido de un enfriamiento rápido. La temperatura de recocido mínima (definida por las especificaciones del producto, tal como la norma ASTM A-480) se determina por la necesidad de asegurar que no se produzca la precipitación de la fase intermetálica y que los precipitados pre-existentes de la fase intermetálica se disuelvan. El recocido se puede llevar a cabo a temperaturas más altas, de hasta 2350 °F aproximadamente (1288 °C). El recocido por encima de la temperatura mínima necesaria puede ser poco deseable por las razones siguientes: aumento del coste energético; aumento del coste del equipo; reducción de la disponibilidad de equipos; disminución de la resistencia del producto (posiblemente por debajo de los mínimos de la especificación); crecimiento excesivo del grano; y oxidación excesiva.
- El recocido por encima de 2300 °F (1260 °C) aumenta el riesgo de fusión del artículo. La temperatura exacta de fusión variará con la composición de la aleación, el contenido de elementos residuales, y el grado de segregación.

35

40

50

55

- Tras el recocido, la superficie del acero se puede preparar por limpieza usando cualquier medio convencional. La primera etapa normalmente es la eliminación de la costra de óxido de la superficie. Para el material laminado en caliente, este proceso de eliminación de la costra generalmente se realiza de forma mecánica. Normalmente, el material recocido se ataca con granalla de acero, limaduras de acero, arena, perlas de vidrio, u otro material en partículas duro y resistente para eliminar la costra de óxido. Como alternativa, la costra se puede eliminar mediante molienda o por procesos químicos. Los procesos químicos para la eliminación de costras incluyen sales fundidas y decapado con ácido. Además de su uso como único método de limpieza, el decapado con ácido por lo general sigue a los tratamientos de eliminación mecánica de la costra (chorro) y de sales fundidas. El decapado con ácido completa la eliminación de partículas de óxido residuales y elimina la superficie más empobrecida de cromo que se encuentra debajo de la costra de óxido superficial. El objetivo de esta limpieza de la superficie depende de la utilización posterior del artículo en cuestión.
- Para el producto en placa, la limpieza de la superficie con frecuencia es el último procedimiento metalúrgico significativo en la secuencia de producción. El objetivo de la etapa de limpieza de la superficie es la producción de una superficie limpia y que presente una buena resistencia a la corrosión. Para el producto en lámina, la limpieza de la superficie es menos importante para la calidad del producto final (ya que el producto se vuelve a limpiar más tarde). El objetivo de la limpieza superficial de la lámina es proporcionar una superficie limpia y que no contamine las operaciones y el equipo de laminación en frío subsiguientes con detritus sueltos.
  - Después de las etapas anteriores, opcionalmente, el artículo se puede laminar en frío y recocer una última vez usando métodos convencionales conocidos en la producción de acero inoxidable. El producto se limpia una vez más. Dependiendo del espesor del material, este proceso de eliminación de la costra se puede realizar mecánica o químicamente. El decapado con ácido completa la eliminación de las partículas de óxido residuales y elimina la superficie más empobrecida de cromo que se encuentra debajo de la costra de óxido superficial. El objetivo de esta etapa de limpieza es la producción de una superficie que esté limpia y que presente una buena resistencia a la corrosión.
- En una forma, la presente invención modifica el proceso anterior añadiendo una o más etapas de homogeneización en forma de refundición y/o recocido prolongado. Las Tablas 1-5 y los Ejemplos 1 y 2, expuestos a continuación, demuestran las ventajas de la presente invención. Las Tablas 1 y 2 proporcionan los resultados de pruebas de corrosión por grietas para un acero inoxidable al Cr-Ni-Mo que tiene un PRE<sub>N</sub> de 50 o superior producido por los métodos de la técnica anterior (Tablas 1 y 2) como se ha descrito anteriormente en general. La Tabla 3 proporciona resultados de la prueba de corrosión por grietas para un acero inoxidable de la misma composición (y PRE<sub>N</sub>) que se ha homogeneizado mediante refundición por electroescoria durante su procesamiento. Las Tablas 4 y 5 proporcionan resultados de las pruebas de corrosión por grietas para un acero inoxidable de la misma composición

(y PRE<sub>N</sub>) que se ha homogeneizado al someterlo a un tratamiento de recocido prolongado durante el procesamiento de acuerdo con la presente invención.

Los resultados de la corrosión incluidos en las Tablas 1-5 se obtuvieron usando una prueba ASTM G-48 Práctica B modificada de corrosión por grietas (Tablas 1, 3, y 4) o una prueba ASTM G-48 Práctica D modificada de corrosión por grietas (Tablas 2 y 5). En cada tipo de prueba, se usan dispositivos conocidos como "bloques" para promover la formación de grietas de corrosión sobre una superficie de muestras de ensayo. Estos bloques, que son cilindros de plástico de fluorocarbono, se presionan contra la superficie de las muestras de ensayo con bandas de goma estandarizadas. El ataque con los bloques de formación de grietas es el modo de fallo previsto del material en las pruebas. Cuando las bandas de goma se envuelven en torno a los bordes de las muestras de aleación, se pueden crear zonas de fisuración adicionales. Aunque esto también es un ataque de corrosión por grietas, no es el modo de fallo previsto en las pruebas. Existe cierta controversia en la técnica sobre si se debe considerar que la corrosión de este tipo aprueba o suspende el procedimiento de prueba. Las mesetas se refieren al bloque de formación de grietas usado en la prueba G-48-D, en la que se usa un montaje de varias grietas. Este montaje de varias grietas consta de dos arandelas segmentadas de fluorocarbono, cada una con 12 ranuras y 12 mesetas. Esto proporciona 24 posibles sitios de fisuración (uno por meseta) por muestra de aleación. La evaluación convencional es que cuantos más sitios atacados, mayor es la susceptibilidad de la corrosión por grietas.

Tabla 1

<u>Tabla 1</u>						
	Método de prueba - ASTM G-48 Práctica B Modificada					
	Solución de Prueba - Cloruro férrico acidificado					
	Preparación de la muestra - Superficie de laminado solo, limpieza con ácido					
Código de	Temperatura de	Pérdida de peso	Grieta más	Observaciones		
muestra	prueba	(g/cm <sup>2</sup> )	profunda			
19-B4A	104 °F (40 °C)	0,000		Sin ataque por grietas aparente		
19-B4-B	104 °F (40 °C)	0,000		Sin ataque por grietas aparente		
19-B5A	113 °F (45 °C)	0,000	0,013"	Ataque sobre los bordes		
19-B5B	113 °F (45 °C)	0,000	0,003"	Ataque sobre los bordes		
19-B1A	122 °F (50 °C)	0,0001	0,010"	Ataque sobre los bordes y bajo un bloque		
19-B 1 B	122 °F (50 °C)	0,0001	0,004"	Ataque sobre los bordes		
19-B2A	131 °F (55 °C)	0,000	0,004"	Ataque sobre los bordes		
19-B2B	131 °F (55 °C)	0,0002	0,012"	Ataque sobre los bordes y bajo un bloque		
19-B3A	140 °F (60 °C)	0,0109	0,058"	Ataque sobre los bordes y bajo un bloque		
19-B3B	140 °F (60 °C)	0,0017	0,050"	Ataque sobre los bordes y bajo dos bloques		

20

25

10

15

La Tabla 1 muestra los resultados de una prueba ASTM G-48 Práctica B modificada de corrosión por grietas realizada sobre una aleación existente que tiene un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 preparada por el método de la técnica anterior descrito de forma general más arriba. La aleación de la técnica anterior es un acero inoxidable superaustenítico disponible en el mercado que incluye el 20,0-22,0 por ciento en peso de cromo, el 23,5-25,5 por ciento en peso de níquel, el 6,0-7,0 de molibdeno, y el 0,18-0,25 de nitrógeno, en la que los contenidos de cromo, molibdeno y nitrógeno proporcionan un PRE<sub>N</sub> de al menos 50. Esta aleación se comercializa con el nombre AL-6XN PLUS™ de Allegheny Ludlum Corporation. Una composición de aleación AL-6XN PLUS™ típica incluye el 21,8 por ciento en peso de cromo, el 25,2 por ciento en peso de níquel, el 6,7 por ciento en peso de molibdeno y el 0,24 por ciento en peso de nitrógeno. La aleación AL-6XN PLUS™ también puede incluir los siguientes contenidos máximos de otros elementos: 0,03 por ciento en peso de carbono; 2,0 por ciento en peso de manganeso; 0,040 por ciento en peso de azufre; 1,0 por ciento en peso de silicio; y 0,75 por ciento en peso de cobre.

30

35

AL-6XN PLUS™ se puede clasificar dentro de un grupo de aceros inoxidables austeníticos que incluyen del 6 aproximadamente al 7 por ciento en peso aproximadamente de molibdeno. Dichas aleaciones normalmente también incluyen del 19 aproximadamente al 22 por ciento en peso aproximadamente de cromo, del 17,5 aproximadamente al 26 por ciento en peso aproximadamente, y del 0,1 aproximadamente al 0,25 por ciento en peso aproximadamente de nitrógeno.

La prueba de la Norma ASTM G-48 Práctica B usada en los ensayos mostrada en la Tabla 1 emplea una solución de ensayo de cloruro férrico acidificado en lugar de la solución directa especificada en la Práctica B (todas esas

referencias a pruebas "modificadas" en las Tablas 1-5 se referirán al uso de la solución de ensayo de cloruro férrico acidificada, en lugar de la solución directa especificada por la norma ASTM). A temperatura elevada (normalmente por encima de 95 °F aproximadamente (35 °C)), la solución de cloruro férrico como se especifica para los procedimientos A y B de G-48, comienza a hidrolizar a hidróxido férrico y ácido clorhídrico. Esta hidrólisis modifica la solución y, posiblemente, puede cambiar la corrosividad de la solución. La adición de ácido clorhídrico, como se especifica para los procedimientos C y D de G-48, ayuda a suprimir esta hidrólisis y producir resultados más consistentes. En referencia a la Tabla 1, a 104 °F (40 °C), esta prueba presenta dos muestras de la aleación que no tiene ningún ataque por grietas aparente y sin pérdida de peso.

10 A 113 °F (45 °C), ambas muestras presentaban ataque sobre los bordes, pero sin pérdida de peso. La muestra 19-B5A sufrió una grieta de 0,013" de profundidad, mientras que la muestra 19-B5B presentaba una grieta de tan solo 0.003" de profundidad. Ninguna de las muestras experimentó pérdida de peso.

A 122 °F (50 °C), ambas muestras experimentan corrosión por grietas y una pérdida de peso de al menos 0,0001 g/cm². La muestra 19-B1A experimentó ataque sobre los bordes y bajo un bloque con una profundidad de grieta de 0,010". La muestra 19-B1B experimentó ataque sobre los bordes con una profundidad de grieta de 0,004".

A temperaturas superiores a 122 °F (50 °C), todas las muestras experimentan corrosión por grietas, y todas las muestras, excepto para 19-B2A, experimentan pérdida de peso. Tal como indican los resultados de la Tabla 1, la aleación preparada por métodos de la técnica anterior se caracteriza por una CCCT de 122 °F (50 °C).

20

30

35

Tabla 2

<u> 1 abia 2</u>					
Método de prueba - ASTM G-48 Modificado Práctica D					
Solución de la prueba - Cloruro férrico acidificado					
Preparación de la muestra - Superficie de laminado solo, limpieza con ácido					
Código de	Temperatura de	Pérdida de peso	Grieta más	Observaciones	
muestra	prueba	(g/cm <sup>2</sup> )	profunda		
19-D4A	104 °F (40 °C)	0,0000		Solo ataque químico	
19-D4B	104 °F (40 °C)	0,0000		Solo ataque químico	
19-D5A	113 °F (45 °C)	0,000	0,013"	Ataque sobre 10 de 24 mesetas	
19-D5B	113 °F (45 °C)	0,0001	0,003"	Ataque sobre 11 de 24 mesetas	
19-D1A	122 °F (50 °C)	0,0002	0,011"	Ataque sobre 14 de 24 mesetas	
19-D1B	122 °F (50 °C)	0,0023	0,034"	Ataque sobre 10 de 24 mesetas	
19-D2A	131 °F (55 °C)	0,0031	0,041"	Ataque sobre 18 de 24 mesetas	
19-D2B	131 °F (55 °C)	0,0029	0,033"	Ataque sobre 10 de 24 mesetas	
19-D3A	140 °F (60 °C)	0,0105	> 0,060"	Ataque a 21 de 24 mesetas	
19-D3B	140 °F (60 °C)	0,0060	0,047"	Ataque sobre 11 de 24 mesetas	

La Tabla 2 muestra los resultados de una prueba ASTM G-48 Práctica D modificada de corrosión por grietas sobre la aleación AL6-XN PLUS™ que se ha producido mediante un método de la técnica anterior, como se ha descrito anteriormente. Como se ha indicado más arriba, AL6-XN PLUS™ tiene un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50.

En referencia a la Tabla 2, a 113 °F (45 °C) y superior, las muestras presentaban ataque sobre al menos 10 de 24 mesetas con una profundidad de grieta en el intervalo de 0,003" a más de 0,060" y una pérdida de peso de hasta 0,0060 g/cm². La muestra 19-D5B mostró ataque sobre 11 de 24 mesetas con una profundidad de grieta de 0,003" y una pérdida de peso de 0,0001 g/cm². En la prueba realizada en la Tabla 2, la aleación preparada por los métodos de la técnica anterior se caracteriza por una CCCT de 113 °F (45 °C) a 122 °F (50 °C).

De acuerdo con la presente invención, para proporcionar una mayor resistencia a la corrosión, como se indica por la CCCT sin necesidad de aumentar el contenido de la aleación o el valor de PRE<sub>N</sub>, se puede homogeneizar una aleación de acero inoxidable al Cr-Ni-Mo mediante una o más operaciones. Como se describe más adelante, la aleación se puede homogeneizar mediante, por ejemplo, refundición o recocido durante un periodo de tiempo

prolongado. Tal como se usa en el contexto de la presente descripción de la invención, "homogeneización" y "homogeneizar" se refieren al proceso de reducir el grado de segregación de los principales elementos aleantes en una aleación que contribuyen a la resistencia a la corrosión de la aleación. Una aleación o artículo "homogeneizado" es el que se ha sometido a una homogeneización tal como se define en el presente documento. En la presente invención, los principales elementos aleantes que contribuyen a la resistencia a la corrosión incluyen el molibdeno, que contribuye directamente a la resistencia a la corrosión tal como se calcula por la ecuación de PRE<sub>N</sub> anterior. La homogeneización da lugar a una composición de aleación más uniforme y evita zonas localizadas que sean deficientes en elementos que contribuyen a la resistencia a la corrosión y que pueden ser más susceptibles a la corrosión. Los inventores han descubierto que la homogeneización de una aleación que tiene un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 de forma inesperada confiere a la aleación una resistencia a la corrosión mejorada. El tratamiento de homogeneización contemplado en el presente documento reduce el grado de segregación de los principales elementos aleantes en regiones tratadas, pero no puede mitigar completamente la segregación de dichos elementos. Sin embargo, los inventores han descubierto que la reducción del grado de segregación de estos elementos en las regiones sometidas a condiciones que promueven la corrosión mejora sustancialmente la resistencia a la corrosión como se refleja por los valores de CCCT.

10

15

20

25

30

35

40

50

55

60

65

En consecuencia, después de la fundición por moldeo, al menos una parte del artículo moldeado, ya sea en forma de plancha, lingote u otra forma, se puede volver a fundir para homogeneizar esa parte. Los inventores han descubierto que la refundición de toda o de una parte del artículo después de la fundición por moldeo homogeniza y reduce la aparición de inclusiones en la parte refundida. Esto representa una desviación de los métodos convencionales de fabricación de aceros inoxidables. Se puede llevar a cabo una etapa de refundición mediante refundición por electroescoria ("ESR") u otros métodos convencionales conocidos en la fabricación de acero inoxidable, incluyendo, pero no limitado a, refundición en arco de vacío (VAR), refundición superficial con láser, y refundición con haces de electrones (EB). Todo el artículo moldeado se puede volver a fundir para homogeneizar todo el artículo y mejorar la resistencia a la corrosión de todas las superficies del artículo. Las técnicas adecuadas para la refundición y homogeneización de un artículo moldeado entero incluyen, por ejemplo, refundición ESR, VAR, y EB. Como alternativa, al menos una región superficial del artículo se puede volver a fundir para homogeneizar la región y mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie. Las técnicas adecuadas para la refundición y homogeneización de una región superficial de un artículo moldeado incluyen refundición superficial con láser.

El proceso ESR conocido fue desarrollado como medio para reducir la concentración de impurezas indeseables tales como azufre en una aleación mediante la reacción con una escoria de composición controlada. La ESR también ha sido reconocida como método para eliminar o alterar inclusiones. El uso de ESR para controlar deliberadamente la segregación inducida por la solidificación de elementos aleantes como el molibdeno es menos común, y su uso para este fin no forma parte de la práctica convencional de fabricación de acero inoxidable.

La VAR se usa a menudo para homogeneizar aleaciones a base de níquel tales como la aleación 718. La VAR se usa normalmente en la producción de la aleación 718 para reducir el grado de segregación de niobio presente habitualmente en el material moldeado en lingote o de ESR. Dado que el proceso VAR se lleva a cabo al vacío, el procesamiento VAR de una aleación que contiene nitrógeno -tal como la aleación considerada en las Tablas 1 y 2 anteriores- es difícil. A pesar de esta dificultad, con el cuidado adecuado, la VAR se podría adaptar para homogeneizar estas aleaciones.

La refundición superficial con láser se realiza mediante el barrido de un rayo láser sobre toda la superficie del artículo. La alta tasa de resolidificación debe producir una separación muy fina de las dendritas y por lo tanto debe permitir la homogeneización rápida y prácticamente completa sobre la superficie del artículo.

Los inventores además han descubierto que la homogeneización de la totalidad o una parte de un artículo de una aleación de acero inoxidable al Cr-Ni-Mo que tiene un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 recociendo el artículo durante un tiempo prolongado mejora sustancialmente la resistencia a la corrosión del artículo. El tratamiento de recocido, denominado en este documento como tratamiento de "recocido prolongado", se puede realizar después, o en lugar, de la etapa de recocido en fábrica tras el trabajo en caliente en el proceso de la técnica anterior descrito más arriba. El recocido es un tratamiento que comprende exponer un artículo a temperatura elevada durante un periodo de tiempo, seguido de enfriamiento a una velocidad adecuada. El recocido se usa principalmente para ablandar materiales metálicos, pero también se puede usar para producir simultáneamente los cambios deseados en otras propiedades o en la microestructura. El recocido generalmente se realiza a una temperatura a la cual se disuelven las fases no deseables, tales como las fases sigma, chi, y mu. En la presente invención, al menos una parte del artículo se recuece a una temperatura superior a 2000 °F (1079 °C) durante un periodo de tiempo suficiente para homogeneizar (es decir, disminuir la segregación de los principales elementos aleantes dentro de) esa parte. Por ejemplo, el tratamiento de recocido prolongado se puede llevar a cabo calentando el artículo de 2050 a 2350 °F (1121 a 1288 °C) durante un periodo de más de una hora, pero se realiza preferentemente por calentamiento a 2150 °F aproximadamente (1177 °C) durante dos horas aproximadamente.

La patente de Estados Unidos n.º 5.019.184 describe el uso de la homogeneización térmica para mejorar la resistencia a la corrosión de aleaciones a base de níquel que contienen el 19-23 por ciento en peso de Cr y el 14-17 por ciento en peso de Mo. Esta homogeneización se describe como método para reducir la formación de fase mu,

(Ni,Cr,Fe,Co)<sub>3</sub>(Mo,W)<sub>2</sub>. La fase mu se identificó como perjudicial para la resistencia a la corrosión de la aleación de Ni-Cr-Mo que era materia objeto de dicha patente.

El proceso de la patente '184 difiere de la presente invención en, al menos, que la razón del objetivo del proceso de la técnica anterior era la eliminación de una fase no deseable. Por el contrario, un objetivo de la presente invención es la eliminación de regiones pobres en soluto (molibdeno) dentro de la fase austenítica, que es la fase de matriz para la aleación de AL-6XN PLUS™ y comprende nominalmente todo de la aleación. La Figura 1 en general ilustra cómo se puede homogeneizar una aleación manteniendo la aleación a un intervalo óptimo de temperatura de homogeneización justo por debajo de la temperatura de solubilidad máxima del sólido durante un periodo de tiempo prolongado. De este modo, la difusión de molibdeno reducirá los gradientes de composición dentro de la aleación.

En una realización del método de la presente invención, se llevaron a cabo sendas etapas de refundición y de recocido prolongado para homogeneizar la aleación de Cr-Ni-Mo. En una realización alternativa, la etapa de refundición o la etapa de recocido prolongado se llevan a cabo de forma independiente. El método elegido puede depender del nivel deseado de resistencia a la corrosión y del coste de las etapas de procesamiento adicionales.

Como se ha indicado anteriormente, la CCCT de una aleación es la temperatura más baja a la que se produce corrosión por grietas en muestras de la aleación en un entorno específico. La CCCT normalmente se determina de acuerdo con la norma ASTM G-48. Cuanto mayor sea la CCCT, mayor es la resistencia a la corrosión de la aleación. Por lo tanto, para las aleaciones expuestas a entornos corrosivos, es deseable que una aleación tenga una CCCT tan alta como sea posible. Los Ejemplos 1 y 2, expuestos a continuación, ilustran el efecto positivo que tiene la combinación de una aleación con un PREN igual o superior a 50 sometida a al menos homogeneización parcial, de acuerdo con la presente invención sobre la CCCT y la resistencia a la corrosión de la aleación. La incorporación de las etapas de refundición y/o de recocido prolongado en el proceso de la técnica anterior, como se ha expuesto anteriormente, usando la composición de aleación investigada en los ejemplos siguientes, produce un acero inoxidable superaustenítico que tiene propiedades superiores de resistencia a la corrosión. Estos resultados son sorprendentes en la medida en que mientras que un aumento del PREN ha demostrado una mejora en las propiedades de resistencia a la corrosión, previamente no se sabía que la homogeneización de una aleación con un PREN superior a 50 proporcionaría una resistencia a la corrosión aún mayor.

## Ejemplo 1

10

15

20

25

30

35

40

Tabla 3

Método de prueba - ASTM G-48 Práctica B Modificada					
Solución de la prueba - Cloruro férrico acidificado					
	Preparación de la muestra - Superficie de laminado solo, limpieza con ácido				
Código de muestra	Temperatura de prueba	Pérdida de peso (g/cm²)	Grieta más profunda	Observaciones	
120B 451	113 °F (45 °C)	0,0000		Sin ataque por grietas aparente	
120B 452	113 °F (45 °C)	0,0000		Sin ataque por grietas aparente	
120B 501	122 °F (50 °C)	0,0000		Sin ataque por grietas aparente	
120B 502	122 °F (50 °C)	0,0000		Sin ataque por grietas aparente	
120B 551	131 °F (55 °C)	0,0000		Sin ataque por grietas aparente	
120B 552	131 °F (55 °C)	0,0000		Sin ataque por grietas aparente	
120B 651	149 °F (65 °C)	0,0000		Sin ataque por grietas aparente	
120B 652	149 °F (65 °C)	0,0000		Ataque leve en uno de los bordes	

La Tabla 3 muestra los resultados de una prueba ASTM G-48 Práctica B modificada de corrosión por grietas realizada sobre la aleación AL6-XN PLUS™ que se ha preparado por el método de la técnica anterior, como se ha descrito anteriormente, y con la etapa adicional de ESR después de la fusión por moldeo. No se produjo ningún ataque por grietas o pérdida de peso medibles para cualquier muestra a temperaturas que oscilan entre 113-149 °F (45-65 °C). La muestra 120B 651 presentaba evidencias de un ligero ataque sobre uno de los bordes, pero no tenía una profundidad de grietas o pérdida de peso medibles. La CCCT de una aleación producida por la presente

invención es superior a 149 °F (65 °C). Como indica la Tabla 3, los resultados de la corrosión obtenidos con la aleación procesada por ESR son superiores a los de la aleación en la Tabla 1, que se preparó mediante el mismo método, pero sin la etapa de ESR adicional. Sin desear estar limitado por el mecanismo siguiente, se cree que la mayor CCCT se debe a que el procesamiento por ESR proporciona una mayor homogeneización de los principales elementos aleantes en la región de la superficie que la que proporciona el recocido en fábrica. Estos resultados demuestran la importancia de un tratamiento de homogeneización para obtener una resistencia a la corrosión más deseable en los aceros inoxidables al Cr-Ni-Mo que tienen un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50.

## Ejemplo 2

10

Tabla 4

	Table 4				
	Método de prueba - ASTM G-48 Práctica B Modificada Solución de la prueba - Cloruro férrico acidificado				
Preparación de la muestra - Todas las superficies muy molidas seguido de limpieza ácida				eguido de limpieza ácida	
	Código de muestra	Temperatura de prueba	Pérdida de peso (g/cm²)	Grieta más profunda	Observaciones
	19-CBE1	131 °F (55 °C)	0,0001		Ataque muy poco profundo sobre los bordes
	19-CBE2	131 °F (55 °C)	0,0001		Ataque muy poco profundo sobre los bordes

La Tabla 4 muestra los resultados de una prueba ASTM G-48 práctica B modificada de corrosión por grietas realizada sobre la aleación AL6-XN PLUS™ preparada por el método de la técnica anterior descrita más arriba, y con un tratamiento de homogeneización por recocido prolongado de dos horas adicionales a 2150 °F (1177 °C). A 131 °F (55 °C), ambas muestras experimentaron un ataque muy poco profundo sobre los bordes, pero la profundidad de la grieta no era medible. Además, cada muestra experimentó una pérdida de peso de 0,0001 g/cm². Los datos de la Tabla 4 demuestran que la homogeneización realizada por recocido prolongado produce una aleación que tiene una CCCT superior a 131 °F (55 °C). Estas propiedades son sustancialmente superiores a las observadas con la misma aleación producida por métodos convencionales en la Tabla 1, que produjo una CCCT de 122 °F (50 °C). La Tabla 4 confirma de nuevo la importancia de homogeneizar una aleación que tiene un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 con el fin de obtener propiedades de resistencia a la corrosión más deseables.

Tabla 5

			<u>i abia 5</u>		
	Método de prueba - ASTM G-48 Práctica B Modificada Solución de la prueba - Cloruro férrico acidificado				
Preparación de la muestra - Todas las superficies muy molidas seguido de limpieza ácida					e limpieza ácida
	Código de muestra	Temperatura de prueba	Pérdida de peso (g/cm²)	Grieta más profunda	Observaciones
	19-CBE1	131 °F (55 °C)	0,0000	0,001"	Ataque en 1 de 24 mesetas
	19-CBE2	131 °F (55 °C)	0,0000	0,0005"	Ataque en 1 de 24 mesetas

25

30

35

40

45

20

La Tabla 5 muestra los resultados de una prueba ASTM G-48 práctica B modificada de corrosión por grietas realizada sobre la aleación AL6-XN PLUS™ preparada por el método de la técnica anterior descrita más arriba, y con un tratamiento de homogeneización por recocido prolongado de dos horas adicionales a 2150 °F (1177 °C). La muestra 19-CBE1 del Ejemplo 5 presentaba un ataque sobre 1 de 24 mesetas, una profundidad de grieta de 0,001", y sin pérdida de peso. La muestra 19-CBE2 presentaba un ataque sobre 1 de 24 mesetas, una profundidad de grieta de 0,0005", y sin pérdida de peso.

La aleación de la Tabla 5, que se sometió a recocido prolongado con el fin de homogeneizar, mostraba solo un ataque mínimo a 131 °F (55 °C). Como indican los resultados anteriores, la aleación de la Tabla 5 tiene una CCCT de al menos 131 °F (55 °C). Estos resultados son superiores a los observados con la aleación en la Tabla 2, que produjo una CCCT de 113 °F (45 °C) en las mismas condiciones de ensayo para una aleación producida por los métodos de la técnica anterior.

Un experto en la materia puede determinar fácilmente un punto apropiado en el que incluir el tratamiento de homogeneización por recocido prolongado de la presente invención. Posibles técnicas de recocido prolongado incluyen, por ejemplo, un recocido en campana y un recocido en línea. La elección de la técnica más adecuada dependerá de diferentes factores, incluyendo las consideraciones de costes y de procesamiento. Si, por ejemplo, la aleación se ha de procesar en una placa, se puede llevar a cabo el recocido prolongado mediante recocido por lotes de una serie de placas en un horno de recocido en campana. Si la aleación se debe procesar en una lámina, las planchas se pueden someter a tratamiento de recocido prolongado en una operación por lotes, y a continuación las planchas calentadas se pueden laminar en caliente. Como alternativa, planchas procesadas hasta un espesor final

# ES 2 567 193 T3

como producto en forma de lámina se pueden recocer en línea a una temperatura superior a 2000 °F (1079 °C) durante un periodo suficiente para homogeneizar la aleación. En las Tablas 4 y 5 anteriores, las muestras se procesaron hasta el calibre final antes de tratarse por recocido prolongado. Debido a que la homogeneidad de las superficies expuestas a condiciones que promueven la corrosión es de primordial importancia, se cree que las técnicas adaptadas para homogeneizar las regiones de la superficie de interés por un tratamiento de recocido prolongado también mejorarán significativamente la resistencia a la corrosión.

Los ejemplos anteriores indican que las aleaciones de Cr-Ni-Mo procesadas por el método de la presente invención poseen una resistencia a la corrosión superior, como se mide por CCCT, en comparación con una aleación de la misma composición procesada por los métodos de la técnica anterior. Las Tablas 1 y 2 indican que la CCCT de la aleación de AL-6XN PLUS™ es de 122 °F aproximadamente (50 °C) usando la prueba G-48 Práctica B modificada de corrosión por grietas y de 113 °F (45 °C) aproximadamente usando la prueba ASTM G-48 Práctica D modificada. Estos valores de CCCT son mayores que los de otro acero inoxidable al Cr-Ni-Mo de la técnica anterior conocido como AL-6XN® (disponible en Allegheny Ludlum Corp.), que normalmente tiene un PRE<sub>N</sub> de 47 aproximadamente. Esta aleación de la técnica anterior se puede caracterizar por una CCCT de 110 °F (43 °C) aproximadamente en la prueba G-48 Práctica B modificada de corrosión por grietas, y de 95 °F (35 °C) en la prueba G-48 Práctica D de corrosión por grietas estándar (sin modificar). El aumento adicional en la CCCT logrado mediante el procesamiento de la aleación de AL-6XN PLUS™ usando el método de la presente invención fue significativo e inesperado. Las ganancias adicionales en resistencia a la corrosión obtenidas con el uso de la invención no requieren más aditivos aleantes para aumentar el PRE<sub>N</sub>, y se evitaron las dificultades de procesamiento asociadas al manejo de mayor cantidad de material aleado.

10

15

20

25

45

Las Figuras 2 y 3 ilustran gráficamente el efecto de la presente invención sobre el valor de la CCCT de una aleación. La Figura 2 es un gráfico de barras que compara los valores de CCCT obtenidos a partir de los resultados de una prueba ASTM G-48 Práctica B modificada de corrosión por grietas realizada sobre una aleación no homogeneizada con un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 producido mediante un método de la técnica anterior ("aleación disponible en el mercado"), una aleación con un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 preparada mediante un método de la técnica anterior y, a continuación homogeneizada mediante un recocido prolongado a 2150 °F (1177 °C) durante al menos dos horas ("aleación recocida prolongada"), y una aleación con un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 preparada mediante un método de la técnica anterior y homogeneizada por ESR ("aleación ESR"). La aleación disponible en el mercado muestra una CCCT de 122 °F (50 °C). La aleación recocida prolongada presentaba una CCCT de al menos 131 °F (55 °C), mientras que la aleación ESR tenía una CCCT de al menos 149 °F (65 °C).

La Figura 3 es un gráfico de barras que compara los valores de CCCT obtenidos a partir de los resultados de una prueba ASTM G-48 Práctica D modificada de corrosión por grietas realizada sobre una aleación no homogeneizada con un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 preparada mediante un método de la técnica anterior ("aleación disponible en el mercado"), y una aleación con un PRE<sub>N</sub> igual o superior a 50 preparada mediante un método de la técnica anterior y homogeneizada mediante un recocido prolongado a 2150 °F (1177 °C) durante al menos dos horas ("aleación recocida prolongada"). La aleación disponible en el mercado muestra una CCCT de 113 °F (45 °C), mientras que la aleación recocida prolongada tenía una CCCT de al menos 131 °F (55 °C).

Se ha de entender que la presente descripción ilustra aquellos aspectos de la invención relevantes para una comprensión clara de la invención. Con el fin de simplificar la presente descripción no se han presentado ciertos aspectos de la invención que serán evidentes para los expertos en la materia y que, por lo tanto, no facilitarían una mejor comprensión de la invención. Aunque la presente invención se ha descrito en conexión con ciertas realizaciones, los expertos en la materia, al considerar la descripción anterior, reconocerán que se pueden emplear muchas modificaciones y variaciones de la invención. Se pretende que todas estas variaciones y modificaciones de las invenciones están cubiertas por la descripción anterior y las reivindicaciones siguientes.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para mejorar la resistencia a la corrosión de un acero inoxidable que comprende una fase austenítica, comprendiendo el método:

5

proporcionar un artículo de un acero inoxidable que comprende del 20 al 22 por ciento en peso de cromo, del 23.5 al 25.5 por ciento en peso de níguel, del 6.0 al 7.0 por ciento en peso de molibdeno, del 0.18 al 0.25 por ciento en peso de nitrógeno, hasta el 0,03 por ciento en peso de carbono, hasta el 2,0 por ciento en peso de manganeso, hasta el 0,04 por ciento en peso de azufre, hasta el 1,0 por ciento en peso de silicio, y hasta el 0,75 por ciento en peso de cobre, todo ello basado en el peso total del acero inoxidable, el resto que es hierro e impurezas fortuitas, y que tiene un PRE<sub>N</sub> de al menos 50 tal como se determina por la ecuación

 $PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N).$ 

10

en la que Cr es el porcentaje en peso de cromo, Mo es el porcentaje en peso de molibdeno y N es el porcentaje en peso de nitrógeno, todos ellos basado en el peso total de acero; y homogeneizar al menos una parte del artículo para reducir el grado de segregación de molibdeno en la parte

25

15

refundiendo al menos parte del acero inoxidable, en donde la etapa de refundición de al menos parte del acero inoxidable comprende la refundición por haces de electrones o refundición superficial por láser de la parte del

20 acero inoxidable.

- 2. El método de la reivindicación 1, en el que la homogeneización de al menos una parte del artículo comprende la refundición de al menos parte del acero inoxidable y posteriormente el recocido prolongado de al menos parte del acero inoxidable, en donde la etapa de recocido prolongado de al menos parte del acero inoxidable comprende calentar el acero inoxidable a una temperatura superior a 2000 °F (1093 °C) y mantener el acero inoxidable a la temperatura de calentamiento durante un periodo de tiempo suficiente para homogeneizar el acero inoxidable.
- 3. El método de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en el que el acero inoxidable comprende:

30

aproximadamente un 21.8 por ciento en peso de cromo:

aproximadamente un 25,2 por ciento en peso de níquel;

aproximadamente un 6,7 por ciento en peso de molibdeno; y

aproximadamente un 0.24 por ciento en peso de nitrógeno, todo ello basado en el peso total del acero inoxidable.

35

- 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de refundición de al menos parte del acero inoxidable comprende la refundición de una parte del acero inoxidable por refundición con haces de electrones.
- 40 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa de refundición de al menos parte del acero inoxidable comprende la refundición de una región superficial del acero inoxidable mediante refundición superficial por láser.
  - 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el suministro de un artículo comprende:

45

proporcionar una masa fundida del acero inoxidable; y

- la fundición por moldeo de la masa fundida para formar el artículo.
- 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende, después de la 50 refundición de una parte del artículo, el laminado en caliente del acero inoxidable.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de recocido prolongado

comprende el calentamiento del acero inoxidable a una temperatura en el intervalo de 2050 a 2350 °F (1121 a 1288 °C) y el mantenimiento del acero inoxidable a la temperatura de calentamiento durante más de 1 hora.

55

- 9. El método de la reivindicación 8, en el que la etapa de recocido prolongado del acero inoxidable comprende calentar el acero inoxidable a una temperatura de al menos 2150 °F (1177 °C) y mantener el acero inoxidable a la temperatura de calentamiento durante al menos aproximadamente 2 horas.
- 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo es uno de un lingote, una 60 plancha y una placa.
  - 11. El método de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en el que el suministro de un artículo comprende:

65 proporcionar una masa fundida del acero inoxidable:

la fusión por moldeo de la masa fundida en uno de un lingote y una plancha de acero inoxidable; y

# ES 2 567 193 T3

el procesamiento adicional del acero inoxidable para formar el artículo.

- 12. El método de la reivindicación 11, en el que el procesamiento adicional del acero inoxidable comprende al menos uno de laminado en caliente, forja y laminado en frío del acero inoxidable.
- 13. El método de la reivindicación 12, en el que el artículo es uno de una placa y una lámina.
- 14. El método de la reivindicación 2, en el que la etapa de recocido prolongado de al menos una parte del artículo comprende al menos uno de recocido por lotes y de recocido en línea del artículo.
- 15. Un acero inoxidable producido mediante un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el método:
  - proporcionar un artículo de acero inoxidable;
- al menos uno de refundición y recocido prolongado de al menos una parte del artículo para homogeneizar la parte; y
  - el procesamiento adicional del acero inoxidable hasta un calibre final.
  - 16. Un artículo de fabricación que comprende el acero inoxidable de la reivindicación 15.

20

5

10

Figura 1

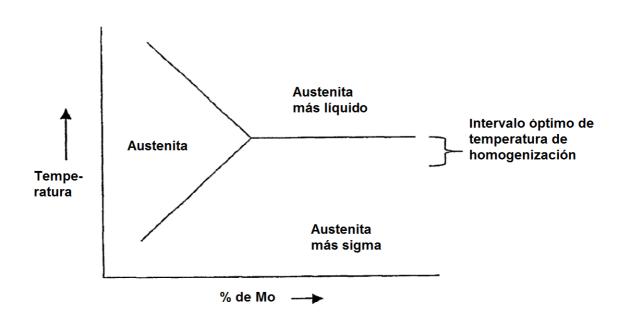


Figura 2

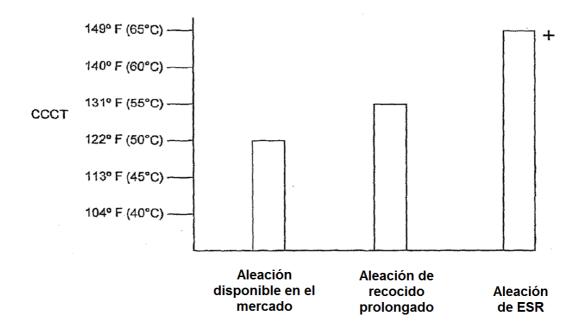


Figura 3

