



### OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 620 428

(51) Int. CI.:

C21D 6/00 (2006.01) C22C 38/50 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/04 C22C 38/42 C22C 38/44 (2006.01) C22C 38/48 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

02.04.2013 PCT/US2013/034940 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:

(87) Fecha y número de publicación internacional: 10.10.2013 WO2013151992

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 02.04.2013 E 13716682 (3)

11.01.2017 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 2834381

(54) Título: Acero inoxidable ferrítico económico

(30) Prioridad:

02.04.2012 US 201261619048 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 28.06.2017

(73) Titular/es:

**AK STEEL PROPERTIES, INC. (100.0%)** 9227 Centre Pointe Drive West Chester, OH 45069, US

(72) Inventor/es:

DOUTHETT, JOSEPH, A. y CRAYCRAFT, SHANNON, K.

(74) Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

### **DESCRIPCIÓN**

Acero inoxidable ferrítico económico

La presente solicitud es una solicitud de patente no provisional que reivindica la prioridad con respecto a la solicitud provisional con n.º de serie 61/619.048, titulada "Acero inoxidable ferrítico con 21 % de Cr", presentada el 2 de abril de 2012. La divulgación de la solicitud con n.º de serie 61/619.048 se incorpora en el presente documento por referencia.

#### 10 Sumario

15

30

35

40

Se desea producir un acero inoxidable ferrítico con resistencia a la corrosión comparable a la del acero inoxidable de tipo ASTM 304 doble estabilizado con titanio y columbio para proporcionar protección contra la corrosión intergranular, y que contenga cromo, cobre y molibdeno para proporcionar resistencia a las picaduras sin sacrificar la resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión. Dicho acero es particularmente útil para la lámina chapa de acero de artículos que se encuentran comúnmente en aplicaciones comerciales para cocinas, componentes arquitectónicos y aplicaciones de automoción, incluyendo, pero sin limitación, los componentes de reducción de gases y reducción catalítica selectiva (SCR) de vehículos industriales y turismos.

El documento JPH1081940 desvela un acero inoxidable ferrítico con mejor resistencia a la corrosión que contiene en masa:  $\leq 0.025$  % de C,  $\leq 0.6$  % de Si,  $\leq 1.0$  % de Mn,  $\leq 0.04$  % de P,  $\leq 0.01$  % de S,  $\leq 0.6$  % de Ni, del 16 al 35 % de Cr, del 0,3 al 6 % de Mo,  $\leq 0.025$  % de N, del 0,01 al 0,5 % de Al, del 0,1 al 0,6 % de Nb, del 0,05 al 0,3 % de Ti y del 0,1 al 1,0 % de Cu.

### 25 Descripción detallada

En los aceros inoxidables ferríticos, se controlan la interrelación y la cantidad del titanio, columbio, carbono y nitrógeno para lograr la calidad de la superficie por debajo del equilibrio, una estructura granular colada esencialmente equiaxial y la estabilización esencialmente completa contra la corrosión intergranular. Además, se controla la interrelación del cromo, cobre y molibdeno para optimizar la resistencia a la corrosión.

Las masas fundidas por debajo del equilibrio normalmente se definen como composiciones con niveles de titanio y de nitrógeno lo suficientemente bajos como para que no formen nitruros de titanio en la masa fundida de aleación. Dichos precipitados pueden formar defectos, tales como laminaciones o defectos tirantes en la superficie, durante el laminado en caliente o en frío. Dichos defectos pueden reducir la capacidad de conformado, la resistencia a la corrosión y el aspecto. La Fig. 1 se obtuvo de un diagrama de fases ilustrativo, creado usando el modelado termodinámico para elementos de titanio y de nitrógeno a la temperatura en estado líquido para una realización del acero inoxidable ferrítico. Para estar esencialmente exento de nitruros de titanio y considerarse por debajo del equilibrio, los niveles de titanio y de nitrógeno del acero inoxidable ferrítico deben caer a la parte izquierda o inferior de la curva de solubilidad que se muestra en la Fig. 1. La curva de solubilidad del nitruro de titanio, como se muestra en la Fig. 1, se puede representar matemáticamente de la siguiente manera:

**Ecuación 1:**  $Ti_{máx} = 0,0044 (N^{-1,027})$ 

en la que Ti<sub>máx</sub> es la concentración máxima de titanio en porcentaje en peso, y N es la concentración de nitrógeno en porcentaje en peso. Todas las concentraciones del presente documento se presentarán en porcentaje en peso, a menos que se indique expresamente lo contrario.

Usando la Ecuación 1, si se mantiene el nivel de nitrógeno al o por debajo del 0,020 % en una realización, entonces, la concentración de titanio de dicha realización debe mantenerse al o por debajo del 0,25 %. Permitir que la concentración de titanio supere el 0,25 % puede conducir a la formación de precipitados de nitruro de titanio en la aleación fundida. Sin embargo, la Fig. 1 también muestra que los niveles de titanio superiores al 0,25 % se pueden tolerar si los niveles de nitrógeno son inferiores al 0,02 %.

Las realizaciones de los aceros inoxidables ferríticos presentan una estructura granular colada equiaxial, y laminada y recocida sin grandes granos columnares en las planchas o granos con bandas de la lámina chapa laminada. Esta estructura de grano refinada puede mejorar la capacidad de conformado y la tenacidad. Para lograr esta estructura granular, debe haber suficientes niveles de titanio, nitrógeno y oxígeno para sembrar las planchas de solidificación y proporcionar sitios para que se inicien los granos equiaxiales. En dichas realizaciones, los niveles mínimos de titanio y nitrógeno se muestran en la Fig. 1, y se expresan mediante la siguiente ecuación:

**Ecuación 2:**  $Ti_{min} = 0.0025/N$ 

en la que Ti<sub>min</sub> es la concentración mínima de titanio en porcentaje en peso, y N es la concentración de nitrógeno en porcentaje en peso.

Usando la ecuación 2, si se mantiene el nivel de nitrógeno al o por debajo del 0,02 % en una realización, la concentración mínima de titanio es del 0,125 %. La curva parabólica representada en la Fig. 1 revela que se puede obtener una estructura granular equiaxial a los niveles de nitrógeno superiores al 0,02 % de nitrógeno, si se reduce la concentración total de titanio. Se espera una estructura granular equiaxial con los niveles de titanio y de nitrógeno a la derecha o por encima de la Ecuación 2 trazada. Esta relación entre la situación por debajo del equilibrio y los niveles de titanio y de nitrógeno que produjeron la estructura granular equiaxial se ilustra en la Fig. 1, en la que la ecuación de titanio mínimo (Ecuación 2) se representa en el diagrama de fases en estado líquido de la Fig. 1. La superficie que hay entre las dos líneas parabólicas es el intervalo de los niveles de titanio y de nitrógeno en las realizaciones.

10

15

Las masas fundidas totalmente estabilizadas de los aceros inoxidables ferríticos deben tener suficiente titanio y columbio para combinarse con el carbono y el nitrógeno solubles presentes en el acero. Esto ayuda a evitar la formación de carburo y nitruros de cromo, y la reducción de la resistencia a la corrosión intergranular. El titanio y el carbono mínimos necesarios para lograr la estabilización completa se representan mejor mediante la siguiente ecuación:

**Ecuación 3:** Ti + Cb<sub>mín</sub> = 0.2 % + 4 (C + N)

en la que Ti es la cantidad de titanio en porcentaje en peso, Cb<sub>mín</sub> es la cantidad mínima de columbio en porcentaje 20 en peso, C es la cantidad de carbono en porcentaje en peso y N es la cantidad de nitrógeno en porcentaje en peso.

En las realizaciones descritas anteriormente, se determinó el nivel de titanio necesario para una estructura granular equiaxial y condiciones por debajo del equilibrio cuando el nivel máximo de nitrógeno era del 0,02 %. Como se ha explicado anteriormente, las respectivas Ecuaciones 1 y 2 proporcionaron un mínimo de titanio del 0,125 % y un máximo de titanio del 0,25 %. En dichas realizaciones, el uso de un máximo de carbono del 0,025 % y la aplicación de la Ecuación 3 requerirían contenidos mínimos de columbio del 0,25 % y 0,13 %, respectivamente, para los niveles mínimo y máximo del titanio. En algunas de dichas realizaciones, el objetivo para la concentración de columbio sería del 0,25 %.

En ciertas realizaciones, manteniendo el nivel de cobre entre el 0,40 y el 0,80 % en una matriz que consiste en aproximadamente 21 % de Cr y 0,25 % de Mo, se puede lograr una resistencia global a la corrosión que es comparable, si no mejor, a la encontrada en el Tipo 304L disponible en el mercado. La única excepción puede estar en la presencia de un cloruro reductor fuertemente ácido como el ácido clorhídrico. Las aleaciones con adición de cobre muestran un mejor rendimiento en el ácido sulfúrico. Cuando el nivel de cobre se mantiene entre el 0,4 y el 0,8 %, la velocidad de disolución anódica se reduce y el potencial de ruptura electroquímico aumenta al máximo en entornos de cloruros neutros. En algunas realizaciones, el nivel óptimo de Cr, Mo y Cu, en porcentaje en peso, cumple las dos siguientes ecuaciones:

**Ecuación 4**:  $20,5 \le Cr + 3,3Mo$ 

40

**Ecuación 5**:  $0.6 \le Cu + Mo \le 1.4 \text{ cuando } Cu_{máx} < 0.80.$ 

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico pueden contener carbono en cantidades del aproximadamente 0,020 o menos por ciento en peso.

45

60

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico pueden contener manganeso en cantidades del aproximadamente 0,40 o menos por ciento en peso.

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico pueden contener fósforo en cantidades del aproximadamente 0,030 o menos por ciento en peso.

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico pueden contener azufre en cantidades del aproximadamente 0,010 o menos por ciento en peso.

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico pueden contener silicio en cantidades del aproximadamente 0,30-0,50 por ciento en peso. Algunas realizaciones pueden contener aproximadamente el 0,40 % de silicio.

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico pueden contener cromo en cantidades del aproximadamente 20,0-23,0 por ciento en peso. Algunas realizaciones pueden contener aproximadamente el 21,5-22 por ciento en peso de cromo, y algunas realizaciones pueden contener aproximadamente el 21,75 % de cromo.

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico pueden contener níquel en cantidades del aproximadamente 0,40 o menos por ciento en peso.

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico pueden contener nitrógeno en cantidades del aproximadamente 0,020 o menos por ciento en peso.

# ES 2 620 428 T3

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico pueden contener cobre en cantidades del aproximadamente 0,40-0,80 por ciento en peso. Algunas realizaciones pueden contener aproximadamente el 0,45-0,75 por ciento en peso de cobre y algunas realizaciones pueden contener aproximadamente el 0,60 % de cobre.

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico pueden contener molibdeno en cantidades del aproximadamente 0,20-0,60 por ciento en peso. Algunas realizaciones pueden contener aproximadamente el 0,30-0,5 por ciento en peso de molibdeno, y algunas realizaciones pueden contener aproximadamente el 0,40 % de molibdeno.

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico pueden contener titanio en cantidades del aproximadamente 0,10-0,25 por ciento en peso. Algunas realizaciones pueden contener aproximadamente el 0,17-0,25 por ciento en peso de titanio, y algunas realizaciones pueden contener aproximadamente el 0,21 % de titanio.

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico pueden contener columbio en cantidades del aproximadamente 0,20-0,30 por ciento en peso. Algunas realizaciones pueden contener aproximadamente el 0,25 % de columbio.

Las realizaciones del acero inoxidable ferrítico puede contener aluminio en cantidades del aproximadamente 0,010 o menos por ciento en peso.

Los aceros inoxidables ferríticos se producen usando condiciones de procesamiento conocidas en la técnica para su uso en la fabricación de aceros inoxidables ferríticos, tales como los procesos descritos en las patentes de EE.UU. n.º 6.855.213 y 5.868.875.

15

25

35

40

45

50

55

60

En algunas realizaciones, los aceros inoxidables ferríticos también pueden incluir otros elementos conocidos en la técnica de la fabricación de acero, que se pueden incluir bien como adiciones deliberadas o estar presentes como elementos residuales, es decir, impurezas del proceso de fabricación del acero.

Una masa fundida ferrosa para el acero inoxidable ferrítico se proporciona en un horno de fusión tal como un horno de arco eléctrico. Esta masa fundida ferrosa puede formarse en el horno de fusión a partir de chatarra sólida portadora de hierro, chatarra de acero al carbono, chatarra de acero inoxidable, materiales sólidos que contienen hierro, incluyendo óxidos de hierro, carburo de hierro, hierro de reducción directa, hierro briqueteado en caliente, o la masa fundida se puede producir aguas arriba del horno de fusión en un alto horno o cualquier otra unidad de fundición de hierro capaz de proporcionar una masa fundida de hierro. La masa fundida de hierro se refinará luego en el horno de fusión o se transferirá a un recipiente de refinado tal como un recipiente de descarburación de argónoxígeno o un recipiente de descarburación de oxígeno al vacío, seguido de una estación de recorte, tal como un horno de metalurgia de cuchara o una estación de alimentación de alambre.

En algunas realizaciones, el acero se cuela a partir de una masa fundida que contiene suficiente titanio y nitrógeno, pero una cantidad controlada de aluminio para formar pequeñas inclusiones de óxido de titanio para proporcionar los núcleos necesarios para formar la estructura granular equiaxial en estado bruto de colada, de manera que una lámina chapa de recocido producida a partir de este acero tenga también mejores características de formación de estrías.

En algunas realizaciones, se añade titanio a la masa fundida para la desoxidación previa a la colada. La desoxidación de la masa fundida con titanio forma pequeñas inclusiones de óxido de titanio que proporcionan los núcleos que dan lugar a una estructura de grano fino equiaxial en estado bruto de colada. Para minimizar la formación de inclusiones de alúmina, es decir, óxido de aluminio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, puede que no se añada aluminio a esta masa fundida refinada como desoxidante. En algunas realizaciones, el titanio y el nitrógeno pueden estar presentes en la masa fundida antes de la colada de modo que la proporción del producto de titanio y nitrógeno dividida entre el aluminio residual sea de al menos aproximadamente 0,14.

Si el acero se ha de estabilizar, se puede añadir una cantidad suficiente del titanio superior a la requerida para la desoxidación, para combinarla con carbono y nitrógeno en la masa fundida, pero preferentemente inferior a la requerida para la saturación con nitrógeno, es decir, en una cantidad por debajo del equilibrio, evitando de este modo o al menos reduciendo al mínimo la precipitación de grandes inclusiones de nitruro de titanio antes de la solidificación.

El acero colado se procesa en caliente en una lámina chapa. Para la presente divulgación, la expresión "lámina chapa" pretende incluir una tira continua o fragmentos cortados formados a partir de la tira continua, y la expresión "procesado en caliente" significa que el acero en estado bruto de colada se volverá a calentar, si es necesario, y después se reducirá hasta un espesor predeterminado, tal como mediante laminación en caliente. Si se lamina en caliente, una plancha de acero se vuelve a calentar hasta una temperatura de 1.093 °C a 1.288 °C (2.000-2.350 °F), se lamina en caliente usando una temperatura de acabado de 816-982 °C (1.500-1.800 °F) y se enrolla a una temperatura de 538 a 760 °C (1.000-1.400 °F). La lámina chapa laminada en caliente también se conoce como la "banda caliente". En algunas realizaciones, la banda caliente se puede recocer a una temperatura máxima del metal de 926 a 1.149 °C (1.700-2.100 °F). En algunas realizaciones, la banda caliente se puede descalcificar y reducir en frío al menos en un 40 % hasta un espesor deseado de la lámina chapa final. En otras realizaciones, la banda

caliente se puede descalcificar y reducir en frío al menos en un 50 % hasta un espesor deseado de la lámina chapa final. Tras ello, la lámina chapa reducida en frío se puede recocer finalmente a una temperatura máxima del metal de 927-1.149 °C (1.700-2.100 °F).

El acero inoxidable ferrítico puede producirse a partir de una lámina chapa procesada en caliente fabricada mediante una serie de métodos. La lámina chapa puede producirse a partir de planchas formadas a partir de lingotes o planchas de colada continua, de 50 a 200 mm de espesor, que se vuelven a calentar hasta 1.093-1288 °C (2.000-2.350 °F), seguido de la laminación en caliente para proporcionar una lámina chapa procesada en caliente de partida de 1 a 7 mm de espesor, o la lámina chapa se puede procesar en caliente a partir de la tira colada de forma continua en espesores de 2 a 26 mm. El presente proceso es aplicable a la lámina chapa producida mediante métodos en los que las planchas de colada continua o las planchas producidas a partir de lingotes se suministran directamente a un laminador en caliente con o sin recalentamiento significativo, o de lingotes reducidos en caliente a planchas de temperatura suficiente para su laminación en caliente en la lámina chapa con o sin más recalentamiento.

#### 15 **EJEMPLO 1**

20

25

30

35

40

45

50

55

Para preparar las composiciones de acero inoxidable ferrítico que dieron lugar a una resistencia a la corrosión comparable a la del acero inoxidable austenítico de Tipo 304L, se fundieron y se analizaron un conjunto de series de laboratorio para determinar la resistencia a la corrosión localizada.

El primer conjunto de series se fundió en laboratorio usando las capacidades de fusión con aire. El objetivo de esta serie de masas fundidas con aire era entender mejor el papel del cromo, molibdeno y cobre en una matriz ferrítica y cómo eran las variaciones en la composición en comparación con el comportamiento frente a la corrosión del acero de Tipo 304L. Para este estudio, las composiciones de las realizaciones comparativas usadas en las masas fundidas con aire examinadas se exponen en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1 Código Plantilla С Mn Р S Cr Ni Cu Ν Cb Ti Si Mo 0.033 251 0,016 0,36 0,0016 0,4 20,36 0,25 0,5 0.002 0,024 0,2 0,15 В 302 0,013 0,033 0,0015 0,39 20,36 0,25 0,25 0,024 0,33 0,48 0,2 0,11 0,48 С 0,032 0,37 262 0,014 0,31 0,0015 20,28 0,25 0,49 0,032 0,19 0,13 0,032 D 301 0,012 0,34 0,0017 0,39 20,37 0,25 0,09 0,25 0,024 0,2 0,15 0,014 0,3 0,031 0,0016 0,36 20,22 0,24 1,01 0,28 0,026 0,12 Ε 272 0,19 F 271 0,014 0,31 0,032 0,0015 0,36 18,85 0,25 0,49 0,28 0.024 0,2 0,15 G 28 0,012 0,36 0,033 0,0016 0,41 21,66 0,25 0,49 0,25 0,026 0,2 0,12 Н 29 0.014 0,35 0,033 0,0014 0,41 20,24 0,25 0,5 0,026 0,18

Se realizaron tanto la inmersión en cloruro férrico como las evaluaciones electroquímicas en todas las composiciones químicas mencionadas anteriormente en la Tabla 1, y se compararon con el rendimiento del acero de Tipo 304L.

Siguiendo los métodos descritos en el Método de ensayo A de picaduras en cloruro férrico ASTM G48, se evaluaron las muestras para determinar la pérdida de masa tras una exposición de 24 horas a una solución de cloruro férrico al 6 % a 50 °C. Dicha exposición de ensayo evalúa la resistencia básica a la corrosión por picaduras, mientras se expone a un ambiente ácido, fuertemente oxidante, con cloruro.

La prueba de detección sugirió que las aleaciones ferríticas que portan niveles más altos de cromo que tienen una pequeña adición de cobre darían lugar a la composición más resistente a la corrosión de la serie. La composición que tiene el contenido más alto de cobre, del 1 %, no se comportó tan bien como el resto de las composiciones químicas. Sin embargo, este comportamiento se podría haber debido a una calidad de la superficie inferior a la ideal debido al proceso de fusión.

Se realizó una investigación más profunda de la resistencia de la película pasiva y del comportamiento frente a la repasivación usando técnicas electroquímicas que incluían tanto diagramas del comportamiento frente a la corrosión (CDB) como la polarización cíclica en un ambiente de cloruro neutro, diluido, desaireado. El comportamiento electroquímico observado en este conjunto de masas fundidas con aire mostró que una combinación de aproximadamente el 21 % de Cr, en presencia de aproximadamente el 0,5 % de Cu y una pequeña adición de Mo logró tres mejoras principales con respecto al acero de Tipo 304L. En primer lugar, la adición de cobre pareció ralentizar la velocidad de disolución anódica inicial en la superficie; en segundo lugar, la presencia de cobre y de poco molibdeno en la composición química del 21 % de Cr ayudó a la formación de una película pasiva resistente; y en tercer lugar, el molibdeno y el contenido alto de cromo ayudaron a mejorar el comportamiento frente a la repasivación. El nivel de cobre de la composición química fundida del 21 % de Cr + Mo residual parecía tener un nivel "óptimo", en tanto en cuanto la adición de un 1 % de Cu dio lugar a una reducción del rendimiento. Esto confirma el comportamiento observado en el ensayo de picaduras en cloruro férrico. Se sometieron composiciones químicas fundidas adicionales a la fusión al vacío con la esperanza de crear muestras de acero más limpias y

determinar la adición óptima de cobre para lograr la mejor resistencia general a la corrosión.

#### **EJEMPLO 2**

El segundo conjunto de composiciones químicas fundidas expuestas en la Tabla 2 se sometió a un proceso de fusión al vacío. A continuación, se muestran las composiciones de la invención 91 y 92, así como las composiciones comparativas 02 y 51 del presente estudio:

Tahla 2

						I ubiu Z						
ID	С	Mn	Р	S	Si	Cr	Ni	Cu	Мо	N	Cb	Ti
02	0,015	0,30	0,027	0,0026	0,36	20,82	0,25	0,24	0,25	0,014	0,20	0,15
51	0,014	0,30	0,026	0,0026	0,36	20,76	0,24	0,94	0,25	0,014	0,20	0,17
91	0,016	0,29	0,028	0,0026	0,35	20,72	0,25	0,48	0,25	0,014	0,20	0,17
92	0,016	0,29	0,028	0,0026	0,36	20,84	0,25	0,74	0,25	0,014	0,20	0,15

10

30

35

40

45

50

Las series mencionadas anteriormente variaron principalmente en el contenido de cobre. También se fundieron series al vacío adicionales, de composiciones indicadas en la Tabla 3, a efectos comparativos. El acero de Tipo 304L usado para la comparación fue una lámina chapa disponible en el mercado.

15 Todas las composiciones de la Tabla 3 son ejemplos comparativos.

Tabla 3

ID	С	Mn	Р	S	Si	Cr	Ni	Cu	Mo	N	Cb	Ti
31	0,016	0,33	0,028	0,0030	0,42	20,70	0,24	< 0,002	< 0,002	0,0057	0,21	0,15
41	0,016	0,32	0,027	0,0023	0,36	18,63	0,25	0,48	0,24	0,014	0,18	0,16
52	0,015	0,30	0,026	0,0026	0,36	20,78	0,24	0,94	0,25	0,014	0,20	0,16
304LAIM	0,023	1,30	0,040	0,005 máx	0,35	18,25	8,10		0,50 máx	0,030		

Se fundieron las composiciones químicas de la Tabla 3 al vacío en forma de lingotes, se laminaron en caliente a 1.232 °C (2.250 °F), se descalcificaron y se redujeron en frío al 60 %. El material reducido en frío tuvo un recocido final a 996 °C (1.825 °F) seguido de una descalcificación final.

### **EJEMPLO 3**

Los estudios comparativos realizados en las masas fundidas al vacío mencionadas anteriormente del Ejemplo 2 (identificadas por sus números de identificación) fueron la inmersión química ensayada en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, hipoclorito de sodio y ácido acético.

Ácido clorhídrico al 1 %. Como se muestra en la Fig. 2, las evaluaciones de inmersión química mostraron los efectos beneficiosos del níquel en un entorno de cloruro de ácido reductor tal como ácido clorhídrico. El acero de Tipo 304L superó a todas las composiciones químicas estudiadas en este entorno. La adición de cromo dio lugar a una velocidad de corrosión global más baja, y la presencia de cobre y molibdeno mostró una reducción adicional de la velocidad de corrosión, pero los efectos de solo el cobre fueron mínimos, como se muestra en el gráfico de la línea identificada como Fe21CrXCuO.25Mo de la Fig. 2. Este comportamiento es compatible con los beneficios de las adiciones de níquel para las condiciones de servicio tales como la que se describe a continuación.

Ácido sulfúrico al 5 %. Como se muestra en la Fig. 3, en un ensayo de inmersión que consiste en un ácido reductor que es rico en sulfato, las aleaciones con niveles de cromo entre 18-21 % se comportaron de manera similar. La adición de molibdeno y cobre redujo significativamente la velocidad global de la corrosión. Al evaluar los efectos de solo el cobre en la velocidad de corrosión (como se indica con el gráfico de la línea identificada como Fe21CrXCuO.25Mo en la Fig. 3), parecía como si hubiera una relación directa en que a mayor cantidad de cobre, menor velocidad de corrosión. Al nivel de cobre del 0,75 %, la velocidad global de la corrosión comenzó a estabilizarse, estando en el valor de 2 mm/año del acero 304L. El molibdeno al nivel del 0,25 % tiende a desempeñar un papel importante en la velocidad de corrosión en ácido sulfúrico. Sin embargo, la dramática reducción en la velocidad también se atribuyó a la presencia del cobre. Aunque las aleaciones del Ejemplo 2 no resultaron tener una velocidad de corrosión inferior a la del acero de Tipo 304L, sí mostraron una resistencia a la corrosión mejor y comparable en condiciones reductoras de ácido sulfúrico.

Ácido acético e hipoclorito de sodio. En las inmersiones en ácido que consisten en ácido acético e hipoclorito de sodio al 5 %, el comportamiento frente a la corrosión fue comparable al del acero de Tipo 304L. Las velocidades de corrosión fueron muy bajas, y no se observó una verdadera tendencia en la adición del cobre en el comportamiento frente a la corrosión. Todas las composiciones químicas examinadas del Ejemplo 2 que tienen un nivel de cromo

superior al 20 % estaban en el valor de 1 mm/año del acero de Tipo 304L.

#### **EJEMPLO 4**

5 Se realizaron evaluaciones electroquímicas, incluyendo diagramas de comportamiento frente a la corrosión (CDB) y estudios de polarización cíclica, y se compararon con el comportamiento del acero de Tipo 304L.

Se recogieron los diagramas de comportamiento frente a la corrosión de las composiciones químicas de las series al vacío del Ejemplo 2 y del Tipo 304L disponible en el mercado en cloruro de sodio al 3,5 % para investigar los efectos del cobre sobre el comportamiento frente a la disolución anódica. La nariz anódica representa la disolución electroquímica que tiene lugar en la superficie del material antes de alcanzar un estado pasivo. Como se muestra en la Fig. 4, una adición de al menos 0,25 % de molibdeno y un mínimo de aproximadamente 0,40 % de cobre reducen la densidad de corriente durante la disolución anódica por debajo del valor medido para el acero de Tipo 304L. También se observa que la adición máxima de cobre que permite que la densidad de corriente anódica permanezca por debajo de la que se mide para el acero de Tipo 304L cae aproximadamente un 0,85 %, como se muestra en el gráfico de la línea identificada como Fe21CrXCu.25Mo de la Fig. 4. Esto muestra que una pequeña cantidad de adición de cobre controlada en presencia de 21 % de Cr y 0,25 % de molibdeno hace disminuir la velocidad de disolución anódica en cloruros diluidos, pero hay una cantidad óptima para mantener una velocidad inferior a la que se muestra para el acero de Tipo 304L.

20

25

30

35

10

15

Se recogieron exploraciones de polarización cíclica de las composiciones químicas experimentales del Ejemplo 2 y del acero de Tipo 304L disponible en el mercado en solución de cloruro sódico al 3,5 %. Estas exploraciones de polarización muestran el comportamiento anódico del acero inoxidable ferrítico a través de la disolución anódica activa, una región de pasividad, una región de comportamiento transpasivo y la ruptura de la pasividad. Además, la inversa de estas exploraciones de polarización identifica el potencial de repasivación.

El potencial de ruptura expuesto en las exploraciones de polarización cíclica mencionadas anteriormente se documentó como se muestra en la Fig. 5 y la Fig. 6, y se evaluó para medir los efectos de las adiciones de cobre, si los hubiera. El potencial de ruptura se determinó como el potencial en el que la corriente comienza a fluir de manera constante a través de la capa pasiva rota y está teniendo lugar la imitación de las picaduras activas.

Al igual que la velocidad de disolución anódica, la adición del cobre, como se muestra en el gráfico de la línea identificada como Fe21CrXCu.25Mo en las Fig. 5 y 6, parece reforzar la capa pasiva, y muestra que hay una cantidad óptima necesaria para aumentar al máximo los beneficios del cobre con respecto al inicio de las picaduras. El intervalo de resistencia máxima de la capa pasiva resultó estar entre el 0,5 y el 0,75 % de cobre, en presencia de 0,25 % de molibdeno y 21 % de Cr. Esta tendencia en el comportamiento se confirmó con el CDB obtenido durante el estudio de disolución anódica descrito anteriormente, aunque, debido a las diferencias en la velocidad de exploración, los valores se desplazan más abajo.

Al evaluar el comportamiento frente a la repasivación de las composiciones químicas fundidas al vacío del Ejemplo 2, se observó que un nivel de cromo del 21 % y una pequeña adición de molibdeno pueden aumentar al máximo la reacción de repasivación. La relación entre el cobre y el potencial de repasivación pareció volverse perjudicial a medida que aumentaba el nivel de cobre, como se muestra en el gráfico de la línea identificada como Fe21CrXCu.25Mo de la Fig. 7 y la Fig. 8. Siempre que el nivel de cromo era del aproximadamente 21 % y había presente una pequeña cantidad de molibdeno, las composiciones químicas examinadas del Ejemplo 2 fueron capaces de alcanzar un potencial de repasivación superior al del acero de Tipo 304, como se muestra en la Fig. 7 y la Fig. 8.

## **EJEMPLO 5**

50

Se comparó un acero inoxidable ferrítico de la composición expuesta a continuación en la Tabla 4 (ID 92, Ejemplo de la invención) con el acero de Tipo 304L del ejemplo comparativo, con la composición expuesta la Tabla 4:

i abia 4
----------

Aleación	С	Cr	Ni	Si	Ti	Cb (Nb)	Otro
ID 92	0,016	20,84	0,25	0,36	0,15	0,20	0,74 Cu, 0,25 Mo
304L	0,02	18,25	8,50	0,50			1,50 Mn

55

Los dos materiales presentaron las siguientes propiedades mecánicas expuestas en la Tabla 5 cuando se ensayaron de acuerdo con los ensayos de las normas ASTM:

# ES 2 620 428 T3

Tabla 5

Propiedades mecánicas									
	Límite elástico 0,2 %, MPa (ksi)	Tensión de rotura, MPa (ksi)	% de alargamiento (5,08 cm [2"])	Dureza R <sub>B</sub>					
ID 92	376 (54,5)	496 (72,0)	31	83,5					
304	276 (40,0)	621 (90,0)	57	81,0					

El material del Ejemplo 2, ID 92 presenta más resistencia electroquímica, mayor potencial de ruptura y mayor potencial de repasivación que el acero comparativo de Tipo 304L, como se muestra en la Fig. 9 y Fig. 10.

5

Se entenderá que pueden realizarse diversas modificaciones a la presente invención sin apartarse del espíritu ni del alcance de la misma. Por lo tanto, los límites de la presente invención deben determinarse a partir de las reivindicaciones adjuntas.

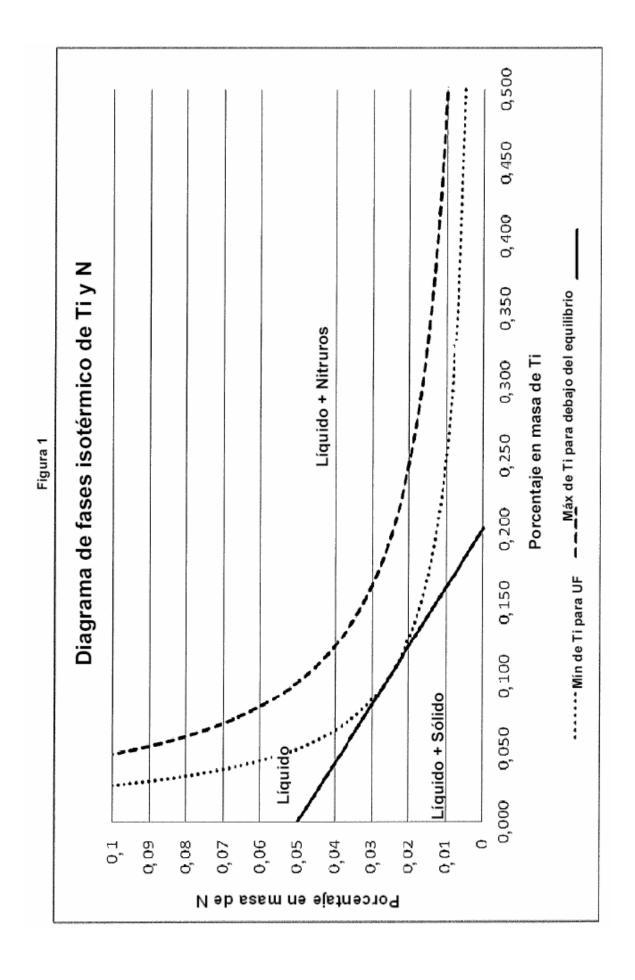
### **REIVINDICACIONES**

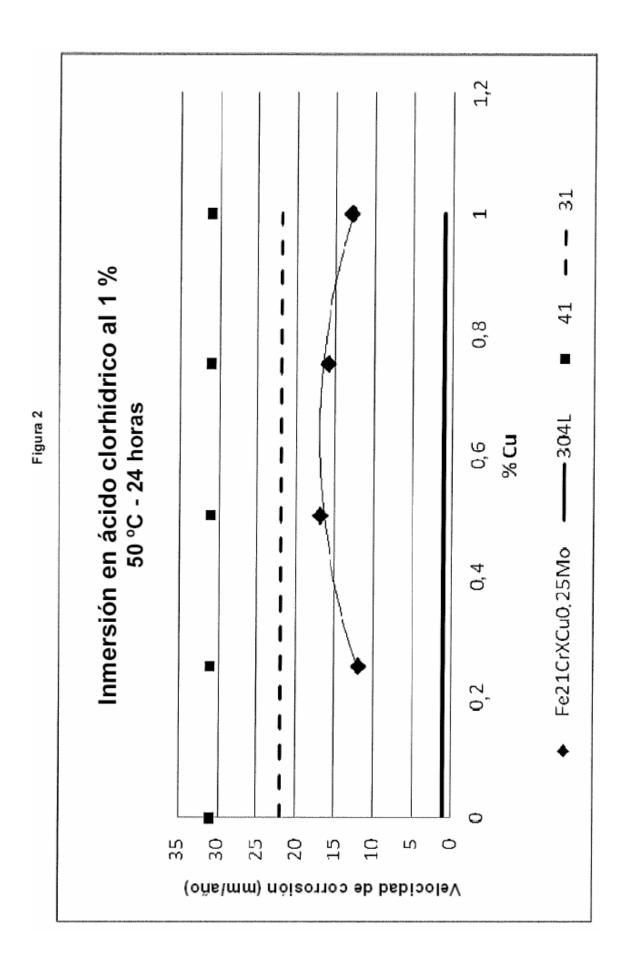
- 1. Un acero inoxidable ferrítico que consiste en:
- 5 0,020 o menos por ciento en peso de carbono;
  - 20,0-23,0 por ciento en peso de cromo;
  - 0,020 o menos por ciento en peso de nitrógeno;
  - 0,40-0,80 por ciento en peso de cobre;
  - 0,20-0,60 por ciento en peso de molibdeno;
- 10 0,10-0,25 por ciento en peso de titanio;

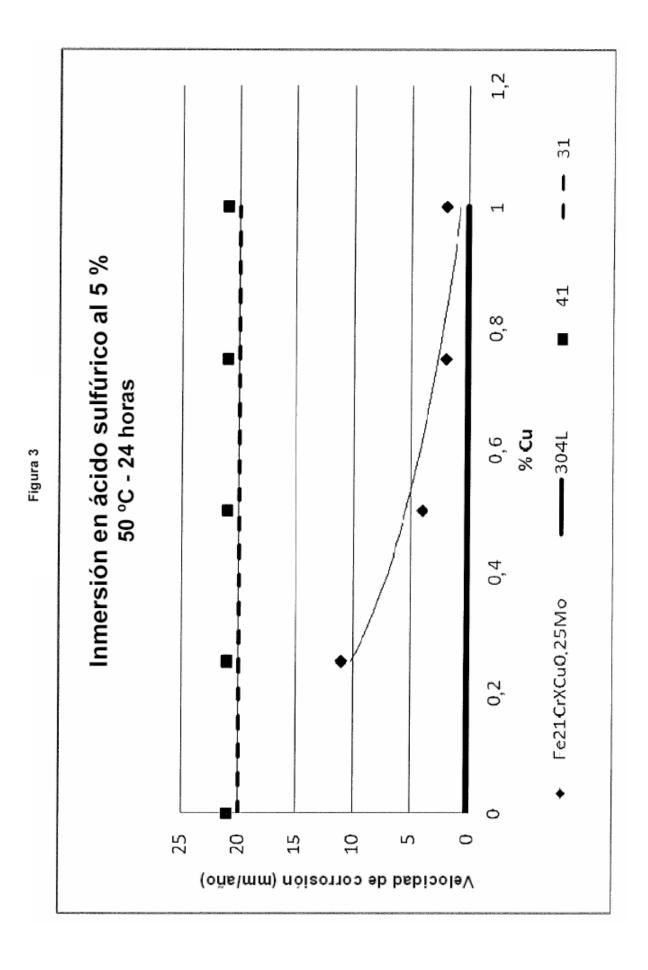
20

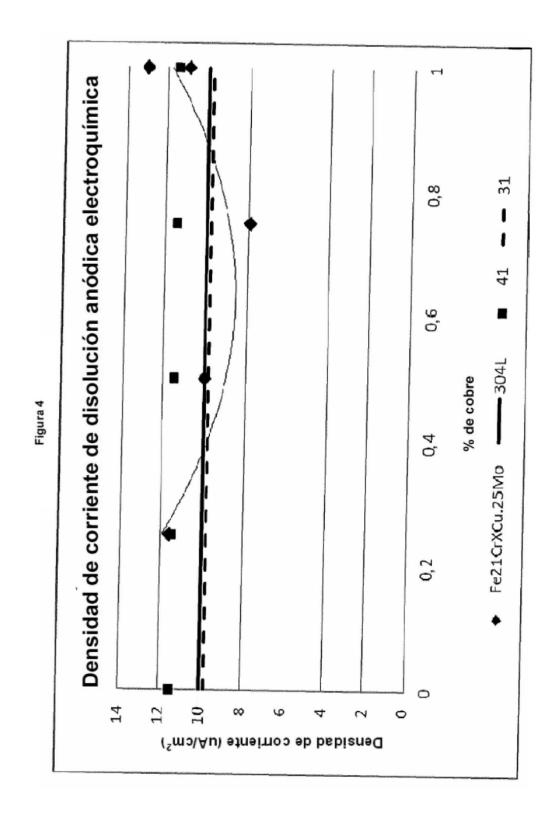
35

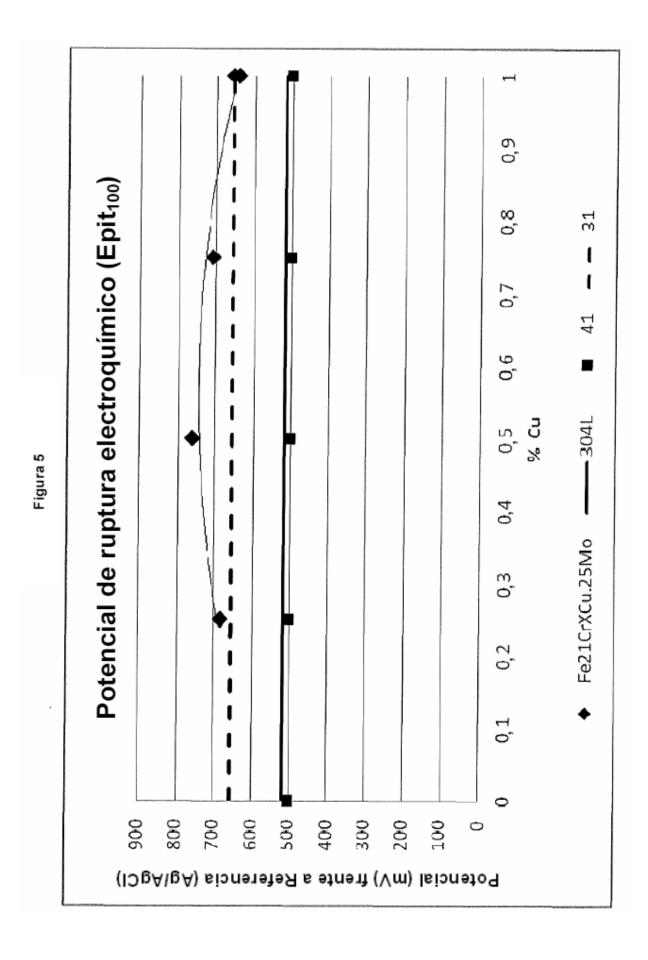
- 0,20-0,30 por ciento en peso de columbio.
- 0,30-0,50 por ciento en peso de silicio,
- 0,40 o menos por ciento en peso de níquel,
- opcionalmente, uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en 0,40 o menos por ciento en peso de manganeso, 0,030 o menos por ciento en peso de fósforo y 0,010 o menos por ciento en peso de azufre, y consistiendo el resto en hierro e impurezas inevitables.
  - 2. El acero inoxidable ferrítico de la reivindicación 1, en el que el cromo está presente en una cantidad de 21,5-22 por ciento en peso.
  - 3. El acero inoxidable ferrítico de la reivindicación 1 o 2, en el que el cobre está presente en una cantidad de 0,45-0,75 por ciento en peso.
- 4. El acero inoxidable ferrítico de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el titanio está presente en una cantidad de 0,17-0,25 por ciento en peso.
  - 5. El acero inoxidable ferrítico de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el cobre está presente en una cantidad de 0,60 por ciento en peso.
- 30 6. El acero inoxidable ferrítico de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el manganeso está presente en una cantidad de 0,40 o menos por ciento en peso.
  - 7. El acero inoxidable ferrítico de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el fósforo está presente en una cantidad de 0,030 o menos por ciento en peso.
  - 8. El acero inoxidable ferrítico de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el silicio está presente en una cantidad de 0,30-0,50 por ciento en peso.
- 9. El acero inoxidable ferrítico de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el níquel está presente en una cantidad de 0,40 o menos por ciento en peso.

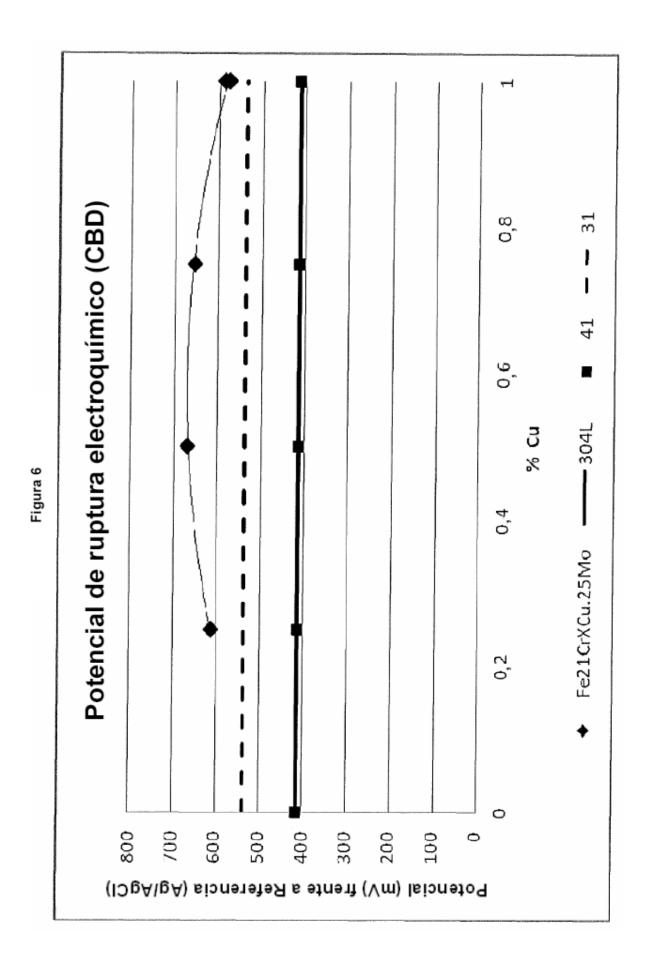


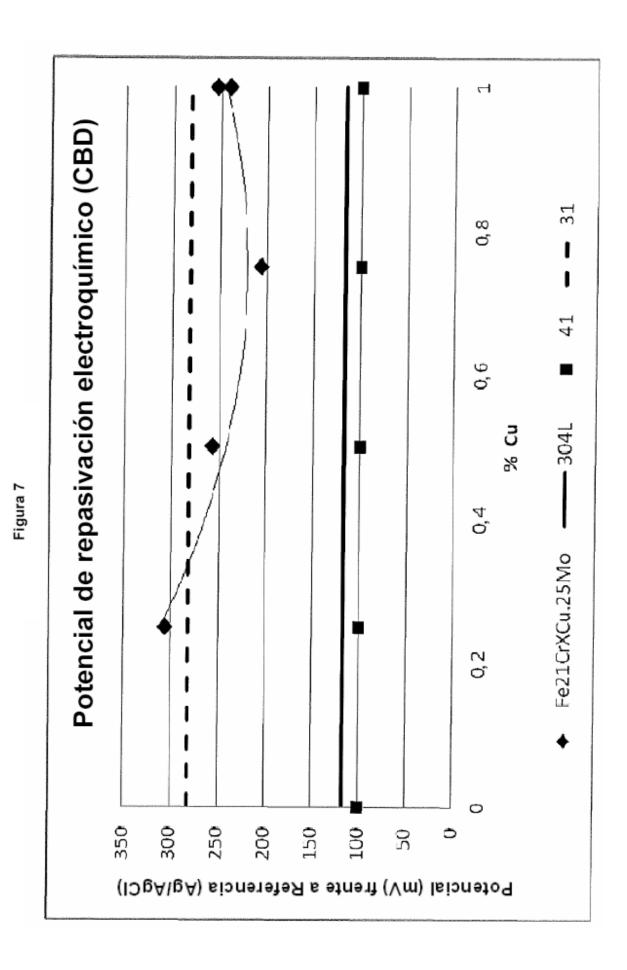


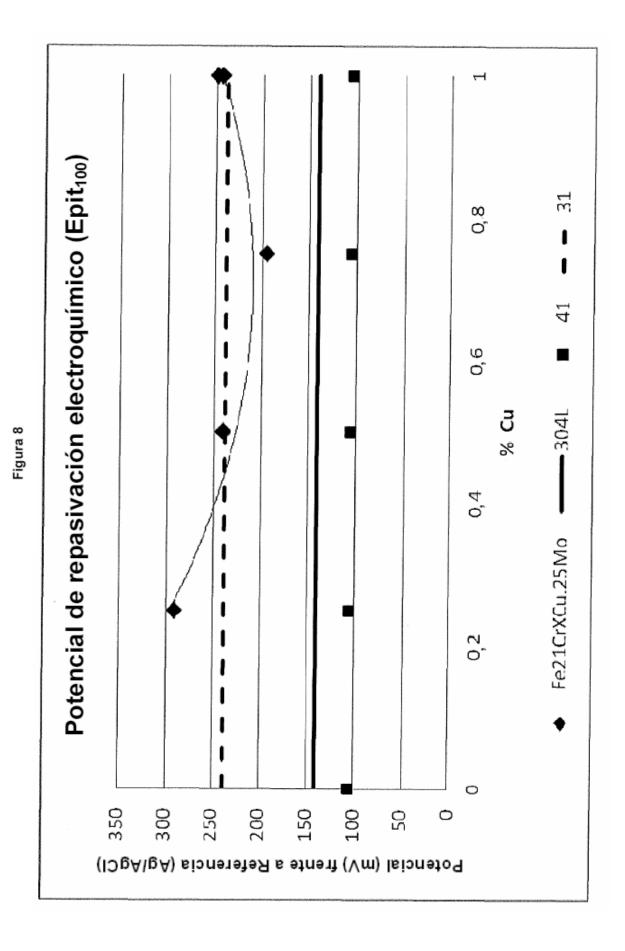


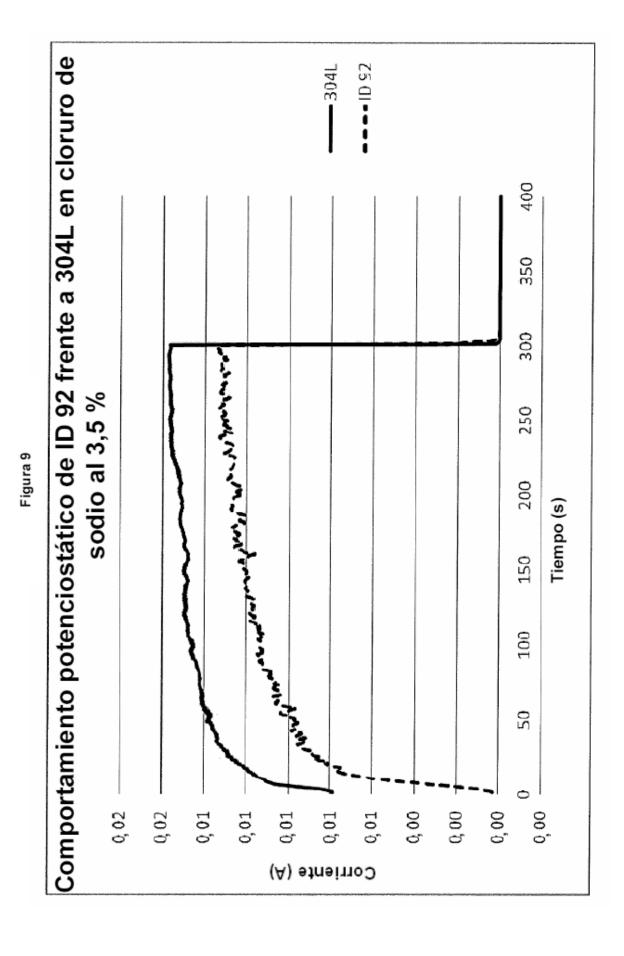


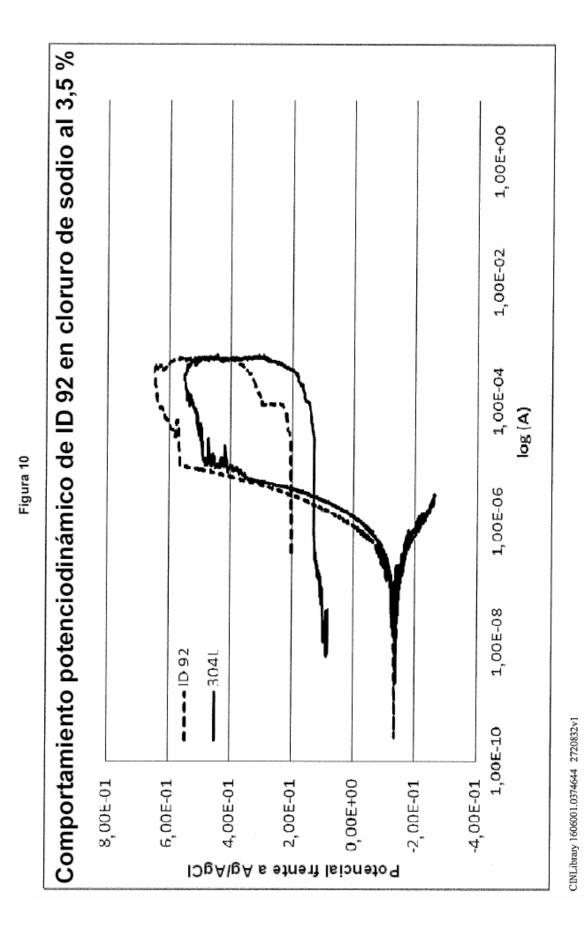












19