

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 391**

51 Int. Cl.:

**C22C 19/05** (2006.01)

**C22F 1/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2014 PCT/IB2014/066645**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15083133**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2014 E 14830602 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 3077558**

54 Título: **Aleación basada en níquel, método y uso**

30 Prioridad:

**05.12.2013 IT VA20130061**

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

**28.11.2017**

73 Titular/es:

**FORONI S.P.A. (100.0%)**

**Via A. Colombo 285**

**21055 Gorla Minore (Varese), IT**

72 Inventor/es:

**FORONI, LUCA y**

**MONTANI, RAIMONDO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 644 391 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Aleación basada en níquel, método y uso

**Alcance de la invención**

5 En los últimos años, como resultado del aumento significativo de la demanda de energía, para la industria de la extracción de petróleo el problema ha sido encontrar petróleo en profundidades cada vez mayores, tanto en tierra como en los fondos marinos.

10 Al mismo tiempo, el tamaño del equipo también ha aumentado, alcanzando hasta 18 pulgadas (460 mm) en el diámetro o el espesor de la pared. Este aumento ha obligado a los fabricantes a duplicar el tamaño de los lingotes de partida que, habida cuenta de las composiciones químicas en juego, han presentado problemas significativos con respecto a la homogeneidad química de los productos incluso después de tratamientos térmicos de homogeneización largos y costosos.

Las aleaciones comercialmente conocidas con las designaciones N07718, N07716, N07725, actualmente disponibles en el mercado para usar en los ambientes más críticos tienen las siguientes limitaciones:

15 -la aleación N07718, con la cual se pueden conseguir buenas características mecánicas sin comprometer el borde de los granulos con precipitaciones elevadas de fases perjudiciales, se puede usar a temperaturas moderadas y no en presencia de azufre elemental;

20 - la aleación N07716, envejecida para obtener altas características mecánicas, tiene microestructuras con los bordes de granulos afectados por significativas precipitaciones de fase que afectan el comportamiento de esta aleación en ensayos de laboratorio de corrosión intergranular y que, por lo tanto, dificultan su uso en condiciones de alta presión y alta temperatura (HPHT, del inglés High Pressure High Temperature) y en aquellos ambientes en los que es posible la presencia de hidrógeno naciente, que hacen que los productos de esta aleación sean increíblemente frágiles.

25 Los requisitos de instalación en la industria de extracción de petróleo han instado a los fabricantes de aleaciones tradicionalmente usadas, a aumentar significativamente (10-15%) las propiedades mecánicas de las aleaciones habituales (N07718, N07716, N07725) que actúan principalmente sobre tratamientos térmicos de envejecimiento los cuales, lamentablemente, no están desprovistos de efectos sobre las propiedades de corrosión de dichas aleaciones.

30 El documento de patente US5000914 describe una aleación a base de Ni de tipo endurecimiento por precipitación que presenta una resistencia mejorada al agrietamiento por corrosión bajo tensión, que tiene una composición química que comprende Ni 58,5%, Cr 23%, Mo 6,1%, Fe 7,3%, Nb 4,52%, Mn 0,01%, P 0,002%, S 0,002%, Ti <0,01%, C 0,002%, Si 0,31%, Al 0,20%, N 0,14%, que ha sido trabajado en caliente, recocido en disolución, enfriado con agua, envejecido y tratado térmicamente, y que tiene una resistencia a la fluencia de >900 MPa y una resistencia al agrietamiento por esfuerzo sulfhídrico.

35 El autor de la presente solicitud, después de haber trabajado durante algunos años en el método de refusión por arco en vacío (V.A.R., del inglés Vacuum Arch Remelting) con el fin de minimizar las irregularidades químicas y en el procedimiento de transformación por calor para optimizarlo y hacerlo repetitivo utilizando maquinaria sofisticada, ha concluido que para satisfacer las necesidades actuales de la industria de extracción de petróleo y gas natural es necesario actuar sobre la composición química de la aleación para obtener características mecánicas elevadas sin invalidar la microestructura y la resistencia a la corrosión, incluso en piezas grandes.

40 La presente invención se encuentra así en el contexto anterior, proponiendo proporcionar un método de fabricación y aleaciones a base de níquel capaces de superar los inconvenientes mencionados en relación con la técnica anterior.

Más específicamente, las aleaciones a las que se refiere la presente invención son capaces de combinar una serie de características deseables, analizadas a continuación, que hasta la fecha se han considerado sustancialmente irreconciliables mutuamente.

**45 Descripción de la invención**

Dichos objetivos se consiguen mediante un método de fabricación de una aleación a base de níquel que comprende las etapas de:

i) forjar y tratar en disolución una masa metálica;

ii) someter el producto de la etapa i) a una primera etapa de envejecimiento a una temperatura superior;

50 iii) enfriar el producto de la etapa ii) por aire;

iv) someter el producto de la etapa iii) a una segunda etapa de envejecimiento a una temperatura inferior;

v) enfriar, preferiblemente por aire, el producto de la etapa iv) para obtener la aleación a base de níquel.

Como resultado de las etapas i) -v), las fases de endurecimiento de metal de la aleación a base de níquel se precipitan de manera uniforme en los gránulos de ésta última.

5 De hecho, las fases de endurecimiento de metal ( $\gamma'$  y  $\gamma''$ ) se precipitan eminentemente en las etapas ii) y iv), y las etapas de envejecimiento han sido seleccionadas de tal manera que tengan la máxima velocidad de precipitación de dichas fases.

10 Durante las etapas de enfriamiento, las fases de endurecimiento de metal se pueden seguir precipitando, pero ya no a una velocidad óptima, mientras que las fases de carburo (también denominadas "carburos" en esta descripción), y opcionalmente las fases intermetálicas no deseadas, pueden tener altas velocidades de precipitación durante este procedimiento.

Por esta razón, las etapas de enfriamiento anteriormente indicadas que siguen cada etapa del envejecimiento son mucho más rápidas que los tratamientos usados tradicionalmente.

15 De acuerdo con una realización particularmente ventajosa, como resultado de las etapas i) -v), la aleación a base de níquel comprende las fases de endurecimiento  $\gamma'$  e  $\gamma''$  precipitadas en una posición esencialmente no intergranular, y los carburos precipitados de manera discontinua al menos a lo largo del borde de los gránulos antes mencionados.

20 Por consiguiente, innovadoramente, puesto que el método anteriormente mencionado combinado con un equilibrio analítico adecuado minimiza la precipitación de carburos y las fases no deseadas en el borde de los gránulos y promueve una distribución uniforme de las fases de endurecimiento de metal en los gránulos metálicos de la aleación (específicamente: fuera de las áreas intergranulares), la aleación producida utilizando el método antes mencionado está sujeta al fenómeno de corrosión intergranular de una manera extremadamente limitada, si no inexistente, al menos en comparación con las aleaciones actualmente utilizadas.

25 Más específicamente, la alternancia de los dos tratamientos de envejecimiento ambos seguidos por enfriamiento hace posible modular la velocidad de generación de los precipitados en cada etapa iii) y v). Además, para cada etapa del método, sólo se estimula la precipitación de las fases metálicas beneficiosas para las propiedades de la aleación a base de níquel (es decir,  $\gamma'$  e  $\gamma''$ ).

La masa metálica comprende, expresado en porcentajes en peso: C = 0,030 máx., Si = 0,50 máx., Mn = 0,50 máx., Cr = 20,0-24,0, Ni = 55,0 - 60,0, Mo = 5,5 - 7,0, S = 0,005 máx., P = 0,015 máx., Cu = 1,0 máx., Co = 1,0 máx., Al = 0,80 máx., Ti = 0,50 - 1,50, Nb = 4,0 - 5,5 y Fe para el porcentaje restante. Preferiblemente, el Fe puede estar presente en un porcentaje de aproximadamente 5-15 o aproximadamente 5-12.

30 Preferiblemente, la aleación a base de níquel forjada y tratada en disolución en la etapa i) comprende, expresado como porcentajes en peso: C = 0,022 máx., Si = 0,20 máx., Mn = 0,20 máx., Cr = 21,0-23, Ni = 57,0-59,0, Mo = 5,5 - 6,0, Al = 0,30 - 0,60, Ti = 0,70 - 1,0, Nb = 4,5 - 5,0, Fe = 5 como un porcentaje mínimo.

35 Sólo a modo de ejemplo, la aleación a base de níquel forjada y tratada en disolución en la etapa i) podría comprender, expresado como porcentajes en peso: Ni = 58, Cr = 21,5, Mo = 5,8, Nb = 4,8, Ti = 0,9, Al = 0,4, Fe = 8%.

De acuerdo con una variante, la etapa i) comprende las sub-etapas de forjar la aleación a base de níquel a una temperatura de aproximadamente 1.000-1.160°C y luego tratar en disolución dicha masa a una temperatura de aproximadamente 1.030-1.080°C.

40 La sub-etapa de tratamiento en disolución es seguida por una etapa de enfriamiento en agua antes de la etapa ii), o mediante un enfriamiento rápido de un tipo equivalente.

Es importante señalar que el producto de la etapa iii) por sí mismo ya constituye un producto de interés industrial y con su propio mercado.

45 Por consiguiente, de acuerdo con una posible realización de la invención, este método podría comprender una etapa de separación del producto de la etapa iii), y una etapa de transformación de una primera parte del producto separado en un primer producto acabado, por ejemplo, con rendimientos más bajos, y/o una etapa de almacenamiento de dicho producto separado.

En otras palabras, no toda la masa metálica forjada y tratada en disolución que inicia el procedimiento necesita indispensablemente llegar al producto de la etapa v), pero una parte de la misma podría retirarse al final de la etapa iii), y transformarse como se ha indicado anteriormente, o incluso simplemente almacenarse.

50 Por lo tanto, es evidente la ventaja de producción y logística en comparación con las aleaciones convencionales.

De acuerdo con una variante preferida, el producto según la etapa iii) podría caracterizarse por tener una resistencia a la fluencia, medida a temperatura ambiente, igual o mayor que aproximadamente 827 MPa.

De acuerdo con otra realización ventajosa, el método puede comprender una etapa de enviar a la etapa iv) (y posteriormente a la etapa v)) una segunda parte del producto separado antes mencionado en la etapa iii), para obtener un segundo producto, por ejemplo, de mayores rendimientos, producido a partir de la aleación a base de níquel.

- 5 Por consiguiente, el producto separado y/o almacenado puede ser sometido a la etapa iv) en un momento diferente de la etapa iii), por ejemplo, como resultado de un orden para la aleación a base de níquel.

De acuerdo con una realización preferida, a continuación de la etapa v), la aleación a base de níquel se caracteriza por tener una resistencia a la fluencia, medida a temperatura ambiente, igual o superior a aproximadamente 950-970 MPa, preferiblemente mayor o igual que 970 MPa.

- 10 Se debe resaltar que dentro de esta descripción los términos "superior" e "inferior" se interpretarán como términos relativos dentro del método o de las propias aleaciones, y no como términos absolutos.

Por consiguiente, la aleación que tiene rendimientos inferiores se considerará solamente en relación con la aleación de rendimiento superior, y preferiblemente se limitará solamente al parámetro de resistencia a la fluencia. Esto no significa que la aleación "inferior" desde este punto de vista, no sea mejor si se compara con otros factores, por ejemplo, en relación con las propiedades anti-corrosión.

- 15

De manera similar, las expresiones "temperatura superior" y "temperatura inferior" mencionadas en relación con las etapas de envejecimiento descritas tendrán solamente un significado relativo.

Con respecto a la etapa ii), dicha etapa se utiliza específicamente con el fin de minimizar la precipitación de carburos y otras fases no deseadas en los bordes de los gránulos.

- 20 La etapa ii) se lleva a cabo a una temperatura (definida como "superior") de aproximadamente 720-780°C durante aproximadamente 3-8 horas, o durante aproximadamente 3-6 horas. La etapa iv) se lleva a cabo a una temperatura (definida como "inferior") de aproximadamente 600-640°C durante aproximadamente 4-10 horas.

Preferiblemente, una o ambas etapas de enfriamiento iii) y/o v) se pueden llevar a cabo en aire a temperatura ambiente, preferiblemente hasta aproximadamente la temperatura ambiente de los productos respectivos.

- 25 Dentro de la presente invención, la expresión "temperatura ambiente" - a menos que se especifique lo contrario - se entiende que significa una temperatura externa a la temperatura de un ambiente fuertemente calentado, en la que se llevan a cabo las etapas de envejecimiento ii) y iv). Específicamente, "temperatura ambiente" podría referirse a la temperatura fuera del horno utilizada para realizar los tratamientos térmicos de envejecimiento antes mencionados, más precisamente en los planos de refrigeración situados dentro de la planta de producción.

- 30 De manera más precisa, la temperatura ambiente podría ser la temperatura de la planta de producción, que cambia considerablemente dependiendo de la estación del año en la que tiene lugar la producción y/o de la latitud del lugar de producción en el que se efectúa dicho método.

El objetivo antes mencionado también se resuelve mediante una aleación a base de níquel obtenida a través de las etapas de:

- 35 i) forjar y tratar en disolución la masa metálica antes mencionada;  
 ii) someter el producto de la etapa i) a una primera etapa de envejecimiento a una temperatura superior;  
 iii) enfriar el producto de la etapa ii) por aire;  
 iv) someter el producto de la etapa iii) a una segunda etapa de envejecimiento a una temperatura inferior;  
 v) enfriar, preferiblemente por aire, el producto de la etapa iv) para obtener una aleación a base de níquel.

- 40 Como resultado de las etapas i) - v), la aleación a base de níquel comprende fases de endurecimiento de metal uniformemente precipitadas en todos sus gránulos.

En cuanto a las variantes preferidas o ventajosas para la fabricación de dicha aleación, véase la descripción anterior.

De acuerdo con una realización particularmente ventajosa, al final de las etapas i) -v), la aleación a base de níquel comprende las fases de endurecimiento  $\gamma'$  e  $\gamma''$  precipitadas en una posición esencialmente no intergranular, y carburos precipitados de una manera discontinua al menos a lo largo del borde de dichos gránulos.

- 45

De manera más precisa, las etapas ii) y iv) separadas por la etapa iii), favorecen la precipitación de las fases de endurecimiento  $\gamma'$  e  $\gamma''$  de una manera uniforme y preferiblemente fina, minimizando los carburos de precipitación y las fases intermetálicas no deseadas en el borde de los gránulos.

El objeto antes mencionado se resuelve también mediante una aleación a base de níquel que consiste en, expresado en porcentajes de peso: C = 0,030 máx., Si = 0,50 máx., n = 0,50 máx., Cr = 20,0-24,0, Ni = 55,0- 60,0 , Mo = 5,5 - 7,0, S = 0,005 máx., P = 0,015 máx., Cu = 1,0 máx., Co = 1,0 máx., Al = 0,80 máx., Ti = 0,50 - 1,50, Nb = 4,0-5,5 y Fe para el porcentaje restante. Dicha aleación se caracteriza porque comprende las fases de endurecimiento  $\gamma'$  e  $\gamma''$  precipitadas esencialmente en una posición no intergranular, ventajosamente de forma uniforme y preferiblemente de forma fina, y los carburos se precipitan discontinuamente al menos en el borde de dichos gránulos.

Por ejemplo, esta última aleación se podría obtener usando el método de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriormente ilustradas. Por esta razón, incluso cuando no se indica específicamente, las variantes preferidas o ventajosas de dicha aleación podrían comprender cualquier etapa de fabricación deducible de la descripción antes mencionada.

De manera ventajosa, la aleación de la presente invención es preferiblemente utilizable para fabricar equipos y tuberías para las industrias química o petrolera.

El propósito de la presente invención se ilustrará a continuación en base a los ejemplos no limitativos.

#### 15 **Ejemplo 1: Medios para implementar el método.**

La aleación a base de níquel a la que se refiere la invención se funde preferiblemente en un horno de arco eléctrico, refinado por descarburación con oxígeno y argón (A.O.D., del inglés Argon Oxygen Decarburization) con el fin de obtener una desulfuración intensa, una desoxidación completa y un intervalo analítico muy restringido de composiciones para asegurar la repetibilidad de las propiedades mecánicas y de corrosión.

20 El procedimiento de refinado se podría completar mediante al menos una de las siguientes operaciones:

-elaboración posterior de acero líquido en desgasificación y vertido por inducción en vacío (V.I.D.P. del inglés Induction Vacuum Degassing and Pouring);

- moldeo por colada en moldes adecuados para el forjado posterior;

25 - moldeo por colada de lingotes destinados a posterior refusión por arco en vacío (V.A.R. del inglés Vacuum Arch Remelting) y refusión por electro escoria (E.S.R. del inglés Electro Slag Remelting)

De acuerdo con una variante, los lingotes obtenidos después de refusión V.A.R. o E.S.R. pueden someterse a un tratamiento térmico de homogeneización apropiado y luego transformarse en tochos mediante el uso de una prensa de forja, por ejemplo, con dos manipuladores integrados totalmente automatizados programables tanto para la entidad como para la velocidad de deformación para cada ciclo.

30 Los tochos, después de la molienda intermedia, se pueden transformar en palanquillas/barras mediante el uso de una prensa hidráulica con cuatro martillos sincronizados, por ejemplo, con un manipulador doble y/o un nuevo concepto tal como tren laminador por deformación continua en redondo (RCD, del inglés Round Continuous Deforming). Estos dos últimos sistemas también podrían ser automatizados y programables.

35 Las plantas de tratamiento térmico, diseñadas *ad hoc* para productos largos (en particular con una longitud de extensión sustancialmente superior a la anchura o espesor, tales como tubos o barras), permiten trabajar dentro de intervalos de temperatura estrechos con el fin de tener un buen control de la uniformidad de los gránulos y evitar la precipitación de fases nocivas especialmente para la resistencia a la corrosión en los ambientes en los que se pretende utilizar los productos fabricados a partir de la aleación de acuerdo con la invención.

40 De acuerdo con una variante preferida, la masa metálica - y por lo tanto la correspondiente aleación de acuerdo con la invención - podría contener en promedio los siguientes porcentajes en peso de los elementos básicos: Ni = 58, Cr = 21,5, Mo = 5,8, Nb = 4,8, Ti = 0,9, Al = 0,4, Fe = 8%.

#### **Ejemplo 2: Comparación de la aleación a base de níquel de la invención con aleaciones tradicionales actualmente usadas.**

45 La aleación a base de níquel de la presente invención, después de la transformación térmica en el intervalo de temperatura de 1.000-1.160°C y el tratamiento en disolución en el intervalo de 1.030-1.080°C, tiene típicamente las características mecánicas mostradas en la Figura 1.

50 La aleación a base de níquel de la presente invención (denominada "AF.955"), después del tratamiento en disolución como en el párrafo anterior, si se envejece en el intervalo de temperaturas de 720-780°C durante 3-8 horas y se enfría por aire (o enfriamiento equivalente, o en caso de enfriamiento más rápido) tiene típicamente las características mecánicas especificadas en la Figura 2 y los resultados de la resistencia a la corrosión intergranular y a la picadura a los que se hace referencia en las figuras 6-7-8.

La aleación, después de un segundo período de envejecimiento a 600-640°C durante un tiempo comprendido entre 4 y 10 horas, seguido de refrigeración por aire, presenta las características mecánicas especificadas en la Figura 3, y la resistencia a la corrosión intergranular y a la picadura referidas en las figuras 6 -7-8.

5 Los resultados de los ensayos de corrosión por agrietamiento bajo tensión (ESR, del inglés Stress Corrosion Cracking) de acuerdo con la Figura 9, complementados con ensayos adicionales, permiten la inclusión de la aleación en la norma Nace MR 0175/ISO 15156-3 (2009).

Los resultados del ensayo de velocidad de deformación lenta (SSRT, del inglés Slow Strain Rate Testing) de acuerdo con la Figura 10, muestran la sensibilidad reducida de la aleación al fenómeno de fragilización por hidrógeno.

10 Las figuras 4-5 muestran la composición química y las propiedades mecánicas características de las aleaciones más utilizadas en los numerosos ambientes encontrados en la industria de extracción de petróleo y gas natural.

Para todas las aleaciones, las calidades 3 (cal. 3) difieren de las calidades 3HS (cal. 3HS) sólo en los métodos (temperaturas/tiempos) del tratamiento térmico de envejecimiento.

15 Más específicamente, para la aleación de acuerdo con la invención, las calidades 3 (cal. 3) se refieren a una aleación a base de níquel sometida a una única etapa de envejecimiento y posterior enfriamiento de acuerdo con las etapas ii) y iii) anteriormente mencionadas. Por el contrario, las calidades 3HS (cal. 3HS) se refieren a una aleación que también ha sufrido las segundas etapas de envejecimiento y enfriamiento (es decir, las etapas iv) y v)).

Las figuras 6-7-8-9-10 proporcionan información sobre la capacidad de resistencia de los materiales en los ensayos de corrosión de laboratorio en comparación con la aleación de la invención.

20 Comparando además las microestructuras características (las figuras 11A-11F para la aleación AF.955, las figuras 12A-12F para la aleación N07718 de la técnica anterior, las figuras 13A-13F para la aleación N07716 de la técnica anterior), los resultados de la corrosión intergranular, picaduras, ensayos SCC, SSRT en comparación con los obtenidos para aleaciones tradicionales con un contenido comparable de níquel (N07718, N07716) muestran claramente las mejoras logradas gracias a la introducción de este innovador equilibrio analítico de elementos de  
25 aleación, junto con métodos de tratamiento térmico exhaustivos e innovadores.

30 Con referencia a las figuras anteriormente mencionadas, las figuras 11A-11B muestran la metalografía de la aleación AF.955 (a aumentos de 100X y 500X) antes de la etapa ii), concretamente al final de la forja y tratamiento en disolución de la masa metálica solamente. Las figuras 11C-11D muestran la metalografía - de nuevo a los aumentos anteriormente mencionados - del producto de la etapa iii) anteriormente mencionado, es decir, después del primer envejecimiento y posterior enfriamiento por aire. Las figuras 11E-11F muestran finalmente metalografías correspondientes a las anteriores, con respecto a la aleación AF.955 al final de la etapa v).

35 Las figuras 12A-12F y las figuras 13A-13F muestran una metalografía respectivamente de la aleación N07718 y de la aleación N07716 correspondiente a las figuras antes mencionadas (después del tratamiento en disolución 12A-12B para la aleación N07718 y 13A-13B para la aleación N07716; después de primer tipo de envejecimiento para cada aleación cal. 3 (12C-12D y 13C-13D) y después de un segundo envejecimiento para cada aleación cal. 3HS (12E-12F y 13E-13F).

40 Estas mejoras a la resistencia estructural y de corrosión, junto con las elevadas propiedades mecánicas conseguidas sin exceder el tiempo de tratamiento térmico de envejecimiento, permiten ventajosamente el uso de la aleación en todos los ambientes "agrios", incluso a grandes profundidades (aplicaciones HPHT), lo que obligó previamente a los usuarios a una selección esperada y no siempre óptima entre las aleaciones N07718 y N07716 y la homóloga N07725.

Innovadoramente, el método y las aleaciones de níquel de la presente invención hacen posible resolver brillantemente los inconvenientes mencionados en relación con la técnica anterior.

45 Más específicamente, el método y las aleaciones de níquel de la presente invención están sustancialmente libres de precipitados intergranulares de fase metálica, en particular de carburos, de manera que el fenómeno de corrosión en el borde de los gránulos se reduce drásticamente, si no sustancialmente ausente, en comparación con la técnica anterior.

50 Además, la aleación de la presente invención tiene mayores propiedades mecánicas y de resistencia a la tracción, y en particular resultados de alargamiento y punto de pinzamiento, que las aleaciones metálicas con las que se comparó, una considerable resistencia a la corrosión bajo esfuerzo y muy baja fragilización por hidrógeno con características de alargamiento a la rotura todavía lo suficientemente altas como para garantizar el uso seguro de la aleación en ambientes en los que el hidrógeno naciente puede desarrollarse.

Como se ha comentado al principio, ninguna aleación de la técnica anterior era capaz hasta ahora de conseguir dichos resultados técnicos, especialmente para un producto forjado y producido a escala industrial.

De manera ventajosa, los componentes de la aleación a base de níquel, los tratamientos térmicos y/o termomecánicos a los que la presente invención se refiere, hacen que los fenómenos de precipitación de las fases de endurecimiento de metal sean únicos y característicos.

5 De manera ventajosa, en el método de la presente invención, una separación temporal clara entre las fases de precipitación hace posible obtener diferentes aleaciones de diferentes tipos, notablemente diferentes en rendimiento.

Sin embargo, este método permite alcanzar importantes rentabilidades de producción, no sólo en virtud del procedimiento común que caracteriza la fabricación de las diversas aleaciones obtenibles.

10 De hecho, en el mercado existen actualmente dos tipos de productos, es decir, productos con  $Y_s > 120$  KSi (MPa 827) y productos con  $Y_s > 140$  KSi (MPa ca 966). Con el método y con la aleación de la presente invención es posible, por lo tanto, garantizar los niveles mínimos antes mencionados con el producto de la etapa iii) y el producto de la etapa v), respectivamente, los cuales forman parte de la misma cadena de producción.

Por último, de manera ventajosa, incluso la duración del enfriamiento influye positivamente sobre la precipitación de las fases más útiles para las propiedades mecánicas, de la resistencia a la corrosión y de la fragilización de la aleación descritas.

15 Sin querer de ninguna manera proporcionar una explicación científica del fenómeno, las fases no deseadas y los carburos tienden a precipitar en el borde de los gránulos. Técnicamente, por lo tanto, es importante minimizar dicha precipitación y asegurarse de que estos precipitados no sean continuos en el borde de los gránulos. Un borde de gránulo con precipitados mayores, menores o nulos afecta la resistencia a la corrosión intergranular y la fragilización por hidrógeno, pero el fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo tensión de una manera más limitada.

20 De manera ventajosa, incluso el producto de la etapa iii) resulta óptimo para ciertas aplicaciones industriales.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de una aleación a base de níquel que comprende las etapas de:
- 5 i) forjar y tratar en disolución una aleación a base de níquel que consiste en, expresado como porcentajes en peso: C = 0,030 máx., Si = 0,50 máx., Mn = 0,50 máx., Cr = 20,0-24,0, Ni = 55,0 - 60,0, Mo = 5,5 - 7,0, S = 0,005 máx., P = 0,015 máx., Cu = 1,0 máx., Co = 1,0 máx., Al = 0,80 máx., Ti = 0,50 - 1,50, Nb = 4,0 - 5,5 y Fe = 5,0 - 15,0, en el que el forjado se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 1.000-1.160°C y el tratamiento en disolución tiene lugar a una temperatura de aproximadamente 1.030-1.080°C, seguida de una etapa de enfriamiento en agua.
- 10 ii) someter el producto de la etapa i) a una primera etapa de envejecimiento a una temperatura superior de aproximadamente 720-780°C durante aproximadamente 3-8 horas;
- iii) enfriar el producto de la etapa ii) en aire a temperatura ambiente;
- iv) someter el producto de la etapa iii) a una segunda etapa de envejecimiento a una temperatura inferior de 600-640°C durante aproximadamente 4-10 horas;
- 15 v) enfriar en aire el producto de la etapa iv) para obtener la aleación a base de níquel.
- en el que, las siguientes etapas i) -v), las fases de endurecimiento de metal de la aleación a base de níquel se precipitan de una manera uniforme en los gránulos de ésta última.
2. Método de acuerdo con la reivindicación precedente, en el que las etapas i) -v), la aleación a base de níquel comprende las fases de endurecimiento  $\gamma'$  e  $\gamma''$  precipitadas en una posición esencialmente no intergranular, y fases de carburos precipitadas de una manera discontinua al menos a lo largo del borde de dichos gránulos.
- 20 3. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una etapa de separación del producto de la etapa iii), y una etapa de transformación de una primera parte del producto separado en un primer producto acabado.
4. Método de acuerdo con la reivindicación precedente 3, que comprende una etapa de procesamiento posterior de la segunda parte de dicho producto separado a la etapa iv) y posteriormente a la etapa v) para obtener un segundo producto, de mayor rendimiento, realizado a partir de dicha aleación a base de níquel.
- 25 5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de la etapa iii) se caracteriza por tener una resistencia a la fluencia, medida a temperatura ambiente, de aproximadamente 827 MPa o más y en el que, la siguiente etapa v), la aleación a base de níquel se caracteriza por tener una resistencia a la fluencia, medida a temperatura ambiente, de aproximadamente 950-970 MPa.
- 30 6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la aleación a base de níquel forjada y tratada en disolución en la etapa i) consiste en, expresado como porcentajes en peso: C = 0,022 máx., Si = 0,20 máx., Mn = 0,20 máx., Cr = 21,0-23, Ni = 57,0-59,0, Mo = 5,5 - 6,0, Al = 0,30 - 0,60, Ti = 0,70 - 1,0, Nb = 4,5 - 5,0, Fe = 5,0 - 12,0.
- 35 7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la aleación a base de níquel forjada y tratada en disolución en la etapa i) consiste en, expresado como porcentajes en peso: Ni = 58, Cr = 21,5, Mo = 5,8, Nb = 4,8, Ti = 0,9, Al = 0,4, Fe = 8%.
8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa ii) se lleva a cabo durante aproximadamente 3-6 horas.
- 40 9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las etapas de enfriamiento iii) y v) se llevan a cabo en aire a temperatura ambiente, concretamente a una temperatura fuera del medio calentado en el que se llevan a cabo las etapas de envejecimiento ii) y iv), hasta aproximadamente la temperatura ambiente de los respectivos productos.
- 45 10. La aleación a base de níquel, por ejemplo, realizada a partir del método de acuerdo con las reivindicaciones 1-11, que comprende una masa metálica que consiste en, expresado en porcentajes en peso: C = 0,030 máx., Si = 0,50 máx., Mn = 0,50 máx., Cr = 20,0-24,0, Ni = 55,0 - 60,0, Mo = 5,5 - 7,0, S = 0,005 máx., P = 0,015 máx., Cu = 1,0 máx., Co = 1,0 máx., Al = 0,80 máx., Ti = 0,50 - 1,50, Nb = 4,0 - 5,5 y Fe = 5,0 - 15,0;
- estando dicha aleación caracterizada porque comprende las fases de endurecimiento de metal  $\gamma'$  e  $\gamma''$  precipitadas en una posición esencialmente no intergranular, y fases de carburo precipitadas de una manera discontinua al menos a lo largo del borde de dichos gránulos.
- 50 11. Uso de la aleación de acuerdo con las reivindicaciones 12 u obtenida a través del método de acuerdo con las reivindicaciones 1-11 para fabricar equipos y tuberías para las industrias química o de petróleo.

## ES 2 644 391 T3

**Figura 1:** Propiedades mecánicas típicas de barras tratadas en disolución; AF.955 Cal. 3.

Dimensiones	T	Rs <sub>0,2%</sub>	Rm	A	Z	HB	Kv @ - 60°C	
							Lng (J)	Trv (J)
mm	°C	MPa	MPa	%	%			
203	20	380	790	60	65	185	300	200

**Figura 2:** Propiedades mecánicas típicas de barras tratadas en disolución y envejecidas; AF.955 Cal. 3.

Dimensiones	T	Rs <sub>0,2%</sub>	Rm	A	Z	HB	HRC	Kv @ - 60°C	
								Lng (J)	Trv (J)
mm	°C	MPa	MPa	%	%				
203	20	940	1.160	36	53	365	38	120	80

**Figura 3:** Propiedades mecánicas típicas de barras tratadas en disolución sometidas a dos ciclos de envejecimiento; AF.955 Cal. 3HS.

Dimensiones	T	Rs <sub>0,2%</sub>	Rm	A	Z	HB	HRC	Kv @ - 60°C	
								Lng (J)	Trv (J)
mm	°C	MPa	MPa	%	%				
203	20	1.000	1.220	30	50	380	40	95	65

**Figura 4:** Análisis típicos de las aleaciones comparadas con AF.955

Aleación	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Al	%Ti	%Nb	%Fe
<b>N07716</b>	0,018	21,0	61,5	8,0	0,2	1,4	3,4	4,5
<b>N07718</b>	0,020	18,6	54,2	3,0	0,4	0,9	5,1	17
<b>N09925</b>	0,015	21,0	44,1	2,9	0,2	2,1	0,3	26
<b>N09935</b>	0,015	20,2	35,5	3,7	0,2	2,2	0,3	36

**Figura 5:** Propiedades mecánicas típicas de aleaciones comparadas con AF.955

Aleación	Rs <sub>0,2%</sub>	Rm	A%	Z%	HRC	Kv @ - 60° (J)	
	MPa	MPa	%	%		Lng	Trv
N07716 - Cal. 3	935	1.250	32	48	38	73	62
N07716 - Cal. 3HS	1.005	1.260	29	42	40	50	39
N07718 - Cal. 3	925	1.210	30	43	37	89	58
N07718 - Cal. 3HS	985	1.240	30	44	39	--	61
N09925	820	1.160	28	45	34	84	70
AF.935	790	1.120	26	33	33	66	49

**Figura 6:** Ensayo de resistencia a la corrosión intragranular (ASTM G28A – 20 H; Velocidad de corrosión mm/año.

AF.955		N07716		N07718		N09925	AF.935
Cal. 3	Cal. 3HS	Cal. 3	Cal. 3HS	Cal. 3	Cal. 3HS		
1,8	3,5	7,6	14,1	2,8	2,7	0,8	3,3

**Figura 7:** Ensayo de resistencia a la corrosión intragranular (ASTM A262 Práctica C-5 ciclos de 48 horas; Velocidad de corrosión mm/año.

AF.955		N07716	N07718	N09925	AF.935
Cal. 3	Cal. 3HS	Cal. 3/3HS	Cal. 3/3HS		
2,1	3,1	10 (*)	1,6	18 (*)	18 (*)

(\*) Ensayo suspendido después de 1 ciclo de 48h debido a un descenso excesivo.

**Figura 8:** Ensayo para determinar la temperatura de picado crítica (ASTM G48C – duración 72 horas).

Aleación	AF.955	N07716	N07718	N09925	AF.935
CPT (°C)	>65°	>80°	>30°	>30°C	>30°

**Figura 9:** Ensayo SCC-NACE MR0175/ISO 15156-3; 100% de tensión aplicada Rs a 260°C.

AMBIENTE : Tabla E.1 Nivel VII					
°C=260 - pCO <sub>2</sub> =3,5 MPa - pH <sub>2</sub> S=3,5 MPa - NaCl=25%=180.000 ppm - S <sup>u</sup> =si - AG=no - t=1 mes					
Aleación	Calidad	Inspección visual	Grietas (*)	Evidencia de SCC	Rotura
AF.955	3	Película ligera gris brillante	No	No	No
	3HS	Película ligera gris brillante	No	No	No

\*continuación de la Figura 9

N07716	3HS	<b>Película ligera gris</b>	No	No	No
N07718	3HS	<b>Amplias grietas</b>	<b>Yes</b>	<b>Yes</b>	<b>Yes</b>
AF.935	3	<b>Amplias grietas</b>	<b>Yes</b>	<b>Rápido</b>	<b>Yes</b>

(\*) grietas superficiales intergranulares

P= presión parcial

S: presencia de azufre elemental (1mg/l)

AG= acoplamiento galvánico

**Figura 10:** Ensayo de sensibilidad por fragilización por hidrógeno (SSRT). Procedimiento ESS-I-130 Rev. 1  
 "Procedimiento de ensayo para evaluar la susceptibilidad de la aleación a base de níquel PH a la fragilización por hidrógeno – TOTAL"

Aleación	AF.935		N07716		N07718		N09925	AF.935
	Cal. 3	Cal. 3HS	Cal. 3	Cal. 3HS	Cal. 3	Cal. 3HS	Cal. 3	Cal. 3
<b>A<sub>1</sub>/A<sub>0</sub></b>	0,45	0,33	0,15	0,10	0,42	0,90	0,76	0,86
<b>A<sub>1</sub></b>	15,7	8,7	4,4	3,1	11,6	17,8	20,2	22,2

A1 = % de alargamiento en medio de hidrogeno naciente. Ensayo llevado a cabo bajo polarización catódica a 40°C.

A0 = % de alargamiento en medio inerte a 40°C. (Glicerol)

Velocidad de deformación = 10-6 s-1

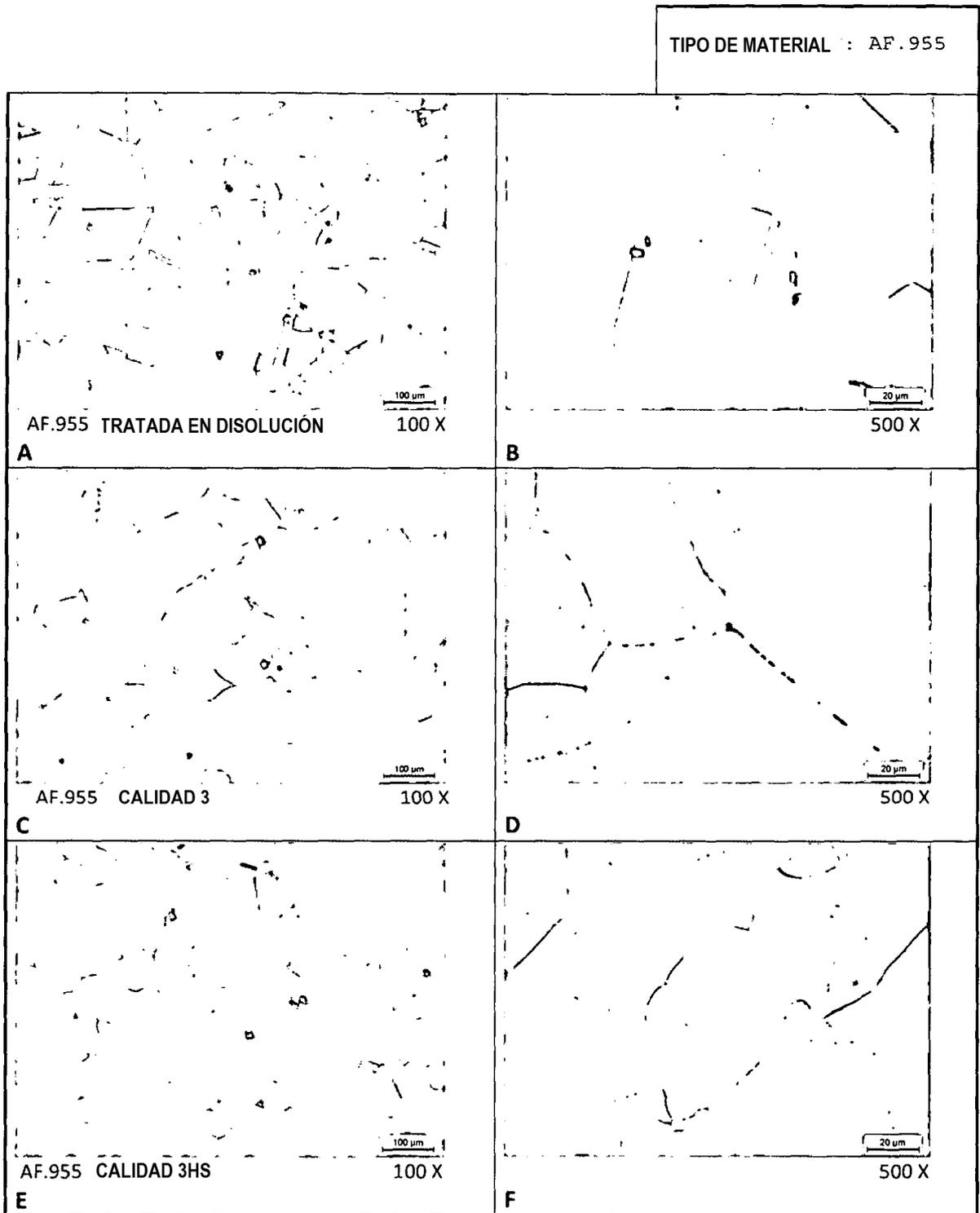


Fig.11

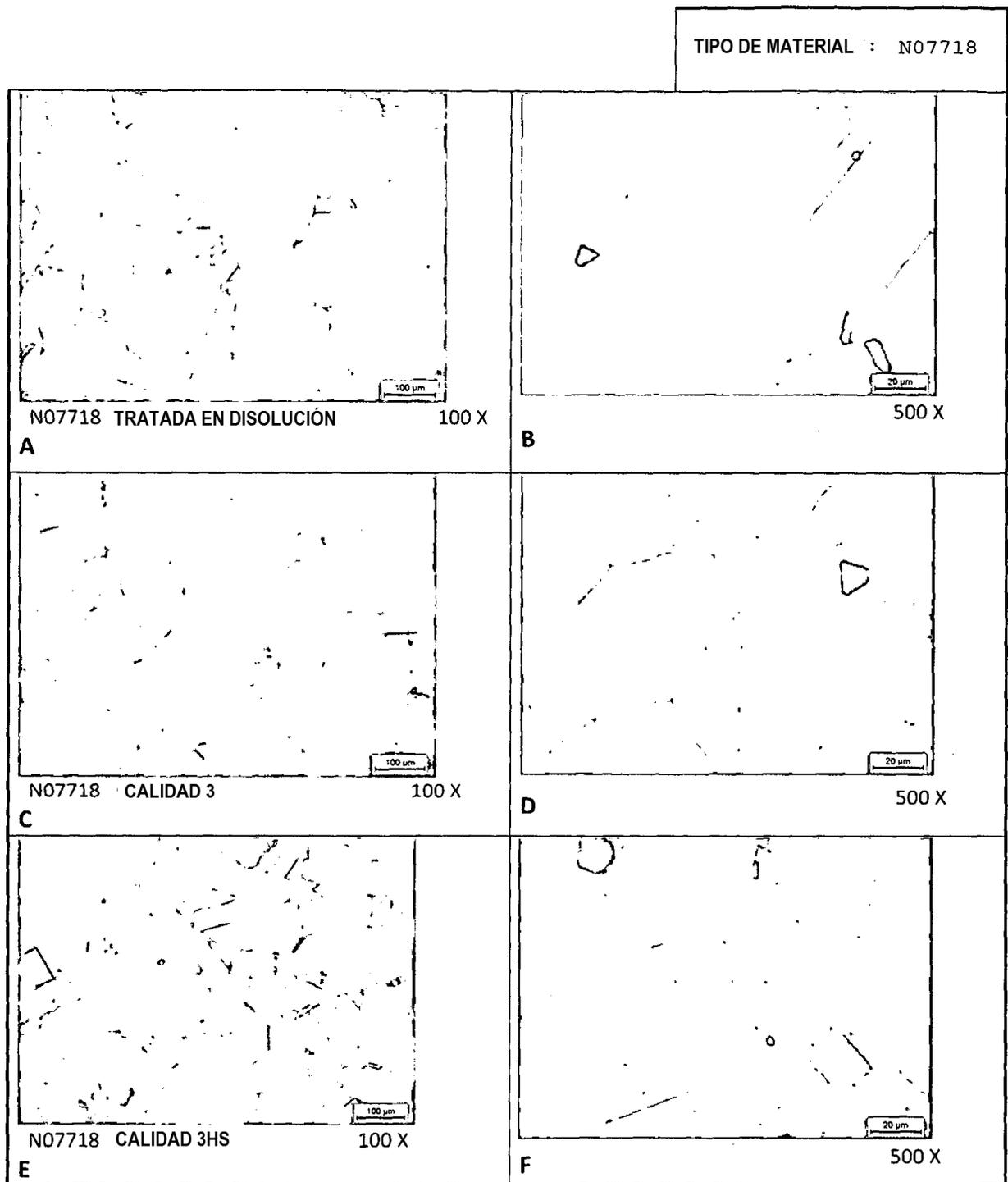


Fig.12

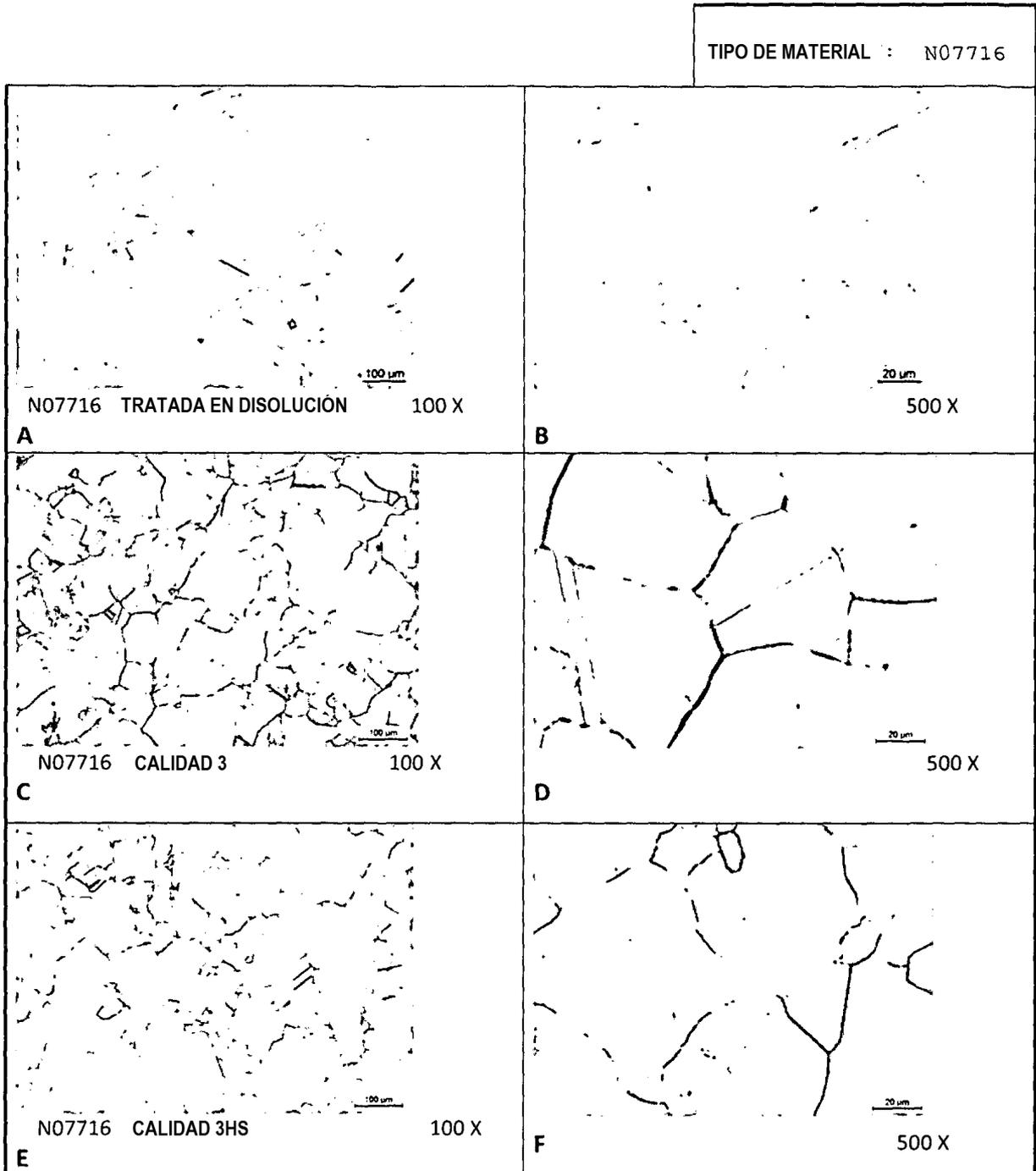


Fig.13