

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 055**

51 Int. Cl.:

**B21B 1/22** (2006.01)  
**B21B 3/00** (2006.01)  
**B23K 35/02** (2006.01)  
**C22C 38/02** (2006.01)  
**C22C 38/06** (2006.01)  
**C22C 38/00** (2006.01)  
**B23K 35/30** (2006.01)  
**C22C 38/08** (2006.01)  
**C22C 38/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/IB2014/059819**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15136333**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14715431 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3116677**

54 Título: **Aleación de hierro y níquel que presenta una soldabilidad mejorada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.05.2020**

73 Titular/es:  
**APERAM (100.0%)  
12C rue Guillaume Kroll  
1882 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:  
**REYDET, PIERRE-LOUIS;  
JUVENCEAU, FANNY y  
PANIER, ROLAND**

74 Agente/Representante:  
**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 759 055 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 de hierro y níquel que presenta una soldabilidad mejorada

5

**[0001]** La presente invención se refiere a una aleación de Fe-Ni con un bajo coeficiente de dilatación térmica destinada para ser utilizada en la fabricación de uniones soldadas para aplicaciones donde se requiere una estabilidad dimensional elevada debido a las variaciones de temperatura.

10 **[0002]** La aleación según la invención está más particularmente destinada para ser utilizada en aplicaciones criogénicas, y en concreto para fabricar conjuntos destinados a contener gases licuados, y en concreto tubos de transporte o cisternas de transporte o almacenamiento de gases licuados.

15 **[0003]** Actualmente, estas uniones soldadas se realizan utilizando una aleación de hierro y níquel de tipo Invar® como metal de base. De hecho, los Invar® son conocidos por su bajo coeficiente de dilatación térmica y, por lo tanto, son particularmente adecuados para las aplicaciones mencionadas anteriormente.

20 **[0004]** Sin embargo, las aleaciones de Fe-Ni actualmente en uso no son del todo satisfactorias. De hecho, los inventores han comprobado que las uniones soldadas realizadas a partir de estas aleaciones presentaban defectos de soldadura. En particular, observaron que el uso de estas aleaciones daba lugar a cordones de soldadura irregulares y con islas de óxidos en la superficie.

**[0005]** Los documentos JP 11-61341, JPH1192873 y JP 2001-131706 describen aleaciones de Fe-Ni de tipo Invar.

25

**[0006]** Un objetivo de la presente invención es superar estos inconvenientes y proponer una aleación de Fe-Ni que permita producir uniones soldadas con alta estabilidad dimensional y con soldabilidad mejorada.

**[0007]** A tal fin, la invención se refiere a una aleación con base de hierro según la reivindicación 1.

30

**[0008]** Según las realizaciones particulares, la aleación según la invención comprende una o más de las características de las reivindicaciones 2 a 5, tomadas por separado o en cualquier combinación técnicamente posible.

35 **[0009]** La invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de una banda según la reivindicación 6.

**[0010]** La invención también se refiere a una banda según la reivindicación 7.

40 **[0011]** La invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de un alambre de soldadura según la reivindicación 8.

**[0012]** La invención se refiere asimismo a un alambre de soldadura según la reivindicación 9.

**[0013]** La invención también se refiere al uso según la reivindicación 10.

45

**[0014]** La invención se comprenderá mejor a la luz de la siguiente descripción facilitada a modo de ejemplo y realizada haciendo referencia a los dibujos adjuntos, donde:

- la figura 1 es una vista de microscopio óptico de una pieza con corrosión filiforme; y
- 50 - la figura 2 es un gráfico que presenta los resultados de los experimentos realizados por los inventores.

**[0015]** A lo largo de la descripción, los contenidos se dan en porcentaje en peso. Además, los contenidos de Al, Mg, Ca, S y O corresponden a los contenidos totales de estos elementos en la aleación.

55 **[0016]** La aleación según la invención es una aleación a base de hierro que comprende, en peso:

$$35 \% \leq \text{Ni} \leq 37 \%$$

$$\text{trazas} \leq \text{Mn} \leq 0,6 \%$$

60

$$\text{trazas} \leq \text{C} \leq 0,07 \%$$

$$\text{trazas} \leq \text{Si} \leq 0,35 \%$$

## ES 2 759 055 T3

trazas  $\leq$  Mo  $<$  0,5 %

trazas  $\leq$  Co  $\leq$  0,5 %

5 trazas  $\leq$  Cr  $\leq$  0,5 % trazas  $\leq$  P  $\leq$  0,01 %

trazas  $\leq$  S  $\leq$  0,0035 %

trazas  $\leq$  O  $\leq$  0,0025 %

10  $0,011 \% \leq [(3,138 \times \text{Al} + 6 \times \text{Mg} + 13,418 \times \text{Ca}) - (3,509 \times \text{O} + 1,770 \times \text{S})] \leq 0,038 \%$

$0,0003 \% < \text{Ca} \leq 0,0015 \%$

15  $0,0005 \% < \text{Mg} \leq 0,0035 \%$

$0,0020 \% < \text{Al} \leq 0,0085 \%$

siendo el resto hierro y elementos residuales resultantes de la elaboración.

20 **[0017]** La aleación según la invención es una aleación de tipo Invar®.

**[0018]** Por elementos residuales resultantes de la elaboración, se entiende elementos que están presentes en las materias primas utilizadas para producir la aleación o que proceden de los aparatos utilizados para su elaboración, por ejemplo, como los refractarios de los hornos. Estos elementos residuales no tienen ningún efecto metalúrgico sobre la aleación.

**[0019]** Los elementos residuales comprenden en concreto elementos de la familia del plomo (Pb), que son reducidos al mínimo a fin de limitar la sensibilidad de la aleación a las grietas de solidificación y evitar degradar la soldabilidad.

**[0020]** El fósforo (P), el molibdeno (Mo), el azufre (S) y el oxígeno (O) son impurezas resultantes de la elaboración y las cantidades totales presentes en la aleación deberán limitarse a contenidos inferiores a los contenidos especificados.

35 **[0021]** En la aleación según la invención, el contenido de carbono está limitado con el fin de evitar la precipitación de carburos de tipo MC donde M es un elemento residual que puede combinarse con carbono para formar carburos, tal como titanio (Ti), niobio (Nb), vanadio (V), zirconio (Zr). De hecho, algunos carburos degradan la resistencia de la aleación al agrietamiento en caliente. El contenido de carbono también se limita con el fin de limitar la formación de porosidad durante la soldadura por eferescencia.

**[0022]** La aleación según la invención presenta además un coeficiente medio de dilatación térmica bajo, en particular inferior o igual a  $2,10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre  $-180 \text{ °C}$  y  $0 \text{ °C}$ , y ventajosamente inferior o igual a  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre  $-180 \text{ °C}$  y  $0 \text{ °C}$ , e inferior o igual a  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre  $20 \text{ °C}$  y  $100 \text{ °C}$ .

45 **[0023]** Además, es estable contra la transformación martensítica por debajo de la temperatura de licuefacción del nitrógeno ( $-196 \text{ °C}$ ). En particular, su contenido de elementos gammágenos, a saber, níquel (Ni), manganeso (Mn) y carbono (C), se ajusta para que su estructura metalúrgica sea estable a 4,2 Kelvin (temperatura de licuefacción del helio) en ausencia de deformación plástica o para que su fracción volumétrica de martensita permanezca inferior o igual a 5 % cuando se somete a una deformación de 25 % por tracción plana interrumpida a  $-196 \text{ °C}$ .

**[0024]** El contenido de cobalto (Co), manganeso (Mn) y silicio (Si) en la aleación es limitado para evitar que se degrade la estabilidad de la aleación durante la transformación martensítica, así como el coeficiente medio de dilatación entre  $-180 \text{ °C}$  y  $0 \text{ °C}$ .

55 **[0025]** La aleación según la invención presenta un módulo de elasticidad bajo, en particular inferior a 150.000 MPa.

**[0026]** No presenta una transición de resiliencia "dúctil-frágil". Más particularmente, presenta una resiliencia a  $-196 \text{ °C}$  superior a 150 julios/cm<sup>2</sup>, y en particular superior a 200 julios/cm<sup>2</sup>.

60 **[0027]** Estas propiedades lo hacen particularmente adecuado para aplicaciones donde se requiere estabilidad dimensional bajo el efecto de las variaciones de temperatura.

**[0028]** En la aleación según la invención, los contenidos de sulfuro (S) y oxígeno (O) están reducidos tanto como sea posible para mejorar la capacidad de transformación en caliente de la aleación. En particular, el contenido de azufre (S) y oxígeno (O) en solución sólida de la aleación deberá reducirse en la medida de lo posible.

5

**[0029]** Esta limitación del contenido de oxígeno y azufre en la solución sólida se obtiene en concreto mediante la adición de silicio, que actúa como desoxidante e indirectamente como desulfurante mediante reacciones químicas entre el metal líquido y la escoria durante la producción de la aleación. Se sabe, de hecho, que el contenido de azufre % S del metal líquido de un acero aleado responde, durante la operación de refinado en fase líquida, a la siguiente relación:

10

$$\%S = (\%S) \cdot \frac{a_o}{C_s}$$

donde

15

(%S) es el contenido de azufre de la escoria  
 $C_s$  es la capacidad de azufre de la escoria  
 $a_o$  es la actividad de oxígeno del metal líquido

20 **[0030]** El manganeso contribuye a la desulfuración en fase sólida.

**[0031]** Además, los inventores han señalado que los contenidos de calcio, aluminio y magnesio demasiado elevados eran perjudiciales para la soldabilidad de la aleación. Por lo tanto, el contenido de estos elementos debe ser limitado. Más particularmente, los inventores de la presente invención han descubierto que cuando:

25

(a1) el contenido de calcio es inferior o igual a 0,0015 %,  
 (b1) el contenido de magnesio es inferior o igual a 0,0035 %,  
 (c1) el contenido de aluminio es inferior o igual a 0,0085 %,

30 y que, además, los contenidos de aluminio, magnesio, calcio, oxígeno y azufre de la aleación cumplen con la siguiente relación:

$$[(3,138 \times Al + 6 \times Mg + 13,418 \times Ca) - (3,509 \times O + 1,770 \times S)] \leq 0,038 \% \text{ (d1)},$$

35 los cordones de soldadura realizados en las piezas producidas en la aleación según la invención son regulares.

**[0032]** Por el contrario, cuando no se cumplen con las relaciones (a1), (b1), (c1) y (d1) anteriores, los cordones de soldadura son irregulares.

40 **[0033]** Los inventores creen que la regularidad de los cordones en la aleación según la invención resulta del hecho de que, para los contenidos especificados, por una parte, el arco eléctrico de la herramienta de soldadura es estable, y, por otra parte, la superficie de los cordones está desprovista de agregados de óxido. Por el contrario, cuando la aleación contiene el contenido de estos elementos por encima de los límites especificados, el arco eléctrico de soldadura es inestable, pero también, islas de óxidos sujetan la base de los cordones, lo que da lugar a anchuras  
 45 de cordón variables, y, por lo tanto, a cordones irregulares. Los inventores creen que esta sujeción se debe en particular a las variaciones en la energía de la superficie de la zona fundida cuando el calcio, el aluminio y el magnesio no cumplen con las relaciones anteriores. Por sujeción de la base de los cordones, se entiende que la base de los cordones no puede migrar, permanece inmóvil, bloqueada fuera del estado de equilibrio. Si la fuerza de sujeción desaparece, la base de los cordones recupera su movimiento para converger hacia su estado de equilibrio.

50

**[0034]** Preferentemente,

- el contenido de calcio es inferior o igual a 0,0010 % en peso; y/o  
 - el contenido de magnesio es inferior o igual a 0,0020 % en peso; y/o  
 55 - el contenido de aluminio es inferior o igual a 0,0070 % en peso.

**[0035]** Sin embargo, los inventores de la presente invención han observado que cuando, según la invención:

(a2) el contenido de calcio (Ca) es estrictamente superior a 0,0003 % en peso,  
 60 (b2) el contenido de magnesio (Mg) es estrictamente superior a 0,0005 % en peso,  
 (c2) el contenido de aluminio (Al) es estrictamente superior a 0,0020 % en peso, y que, además, el contenido total de

## ES 2 759 055 T3

aluminio, magnesio, calcio, azufre y oxígeno en la aleación cumple con la siguiente relación:

$$[(3,138 \times \text{Al} + 6 \times \text{Mg} + 13,418 \times \text{Ca}) - (3,509 \times \text{O} + 1,770 \times \text{S})] \geq 0,011 \% \text{ (d2)},$$

5 la aleación obtenida presenta una buena resistencia al agrietamiento en caliente.

**[0036]** En particular, la aleación según la invención desarrolla una longitud total de grietas inferior o igual a 10 mm (+/- 0,5 mm) durante un ensayo de Varestreint llevado a cabo según la norma europea FD CEN ISO/TR 17641-3 bajo 3,2 % de deformación plástica.

10

**[0037]** Por el contrario, los inventores observaron que cuando no se cumplen con las relaciones (a2), (b2), (c2) y (d2) anteriores, la aleación presenta una resistencia al agrietamiento en caliente que no es satisfactoria. En particular, la aleación desarrolla una longitud total de grietas superior a 10 mm (+/- 0,5 mm) durante un ensayo de Varestreint como el mencionado anteriormente.

15

**[0038]** Preferentemente, el contenido de aluminio es inferior o igual a 0,0030 %.

**[0039]** Los inventores creen que, en la aleación según la invención, esta mejora en la resistencia al agrietamiento en caliente proviene de la presencia, limitada, de calcio, magnesio y aluminio en la aleación con contenidos que permiten que estos elementos atrapen el azufre y el oxígeno residuales en forma de sulfuros y/u óxidos en fase líquida.

20

**[0040]** Cabe señalar que la expresión:  $[(3,138 \text{ Al} + 6 \text{ Mg} + 13,418 \text{ Ca}) - (3,509 \text{ O} + 1,770 \text{ S})]$ , desarrollada por los inventores de la presente invención, compara los contenidos de calcio, magnesio y aluminio con los de oxígeno y azufre. Expresa la idea de que la cantidad de calcio, magnesio y aluminio que degrada la soldabilidad corresponde a la fracción del contenido total de Ca, Mg y Al que corresponde a la cantidad de estos elementos presentes en solución sólida en la aleación, es decir, no precipitada en forma de óxidos o sulfuros.

25

**[0041]** Los pesos ponderales de calcio, magnesio y aluminio en esta relación reflejan la afinidad relativa de cada uno de estos elementos con el azufre y el oxígeno observados por los inventores, es decir, la capacidad de cada uno de estos elementos de atrapar el azufre y el oxígeno para formar sulfuros u óxidos.

30

**[0042]** En esta expresión, Al, Mg, Ca, O y S corresponden al contenido total de estos elementos en la aleación, expresado como porcentajes en peso.

35

**[0043]** Cabe señalar que el calcio, el magnesio y el aluminio suelen considerarse como simples impurezas en las aleaciones en el campo de la invención. Sin embargo, cuando se ha explicado anteriormente, los inventores de la presente invención se dieron cuenta de que estos elementos podrían tener los efectos beneficiosos indicados anteriormente cuando estuviesen presentes en cantidades pequeñas en la aleación, a saber, en los intervalos especificados.

40

**[0044]** Teniendo en cuenta lo anterior, la aleación según la invención permite producir uniones soldadas de tipo Invar® sin los defectos de soldadura observados en el caso de las aleaciones utilizadas habitualmente.

45 **[0045]** Preferentemente, la aleación según la invención comprende:

$$0,15 \% \leq \text{Mn} \leq 0,6 \%$$

$$0,02 \% \leq \text{C} \leq 0,07 \%$$

50

$$0,1 \% \leq \text{Si} \leq 0,35 \%$$

**[0046]** Esta aleación es particularmente adecuada para aplicaciones criogénicas, a saber, en concreto, el transporte y el almacenamiento de gases licuados, tales como hidrógeno líquido, nitrógeno líquido, metano líquido o propano líquido.

55

**[0047]** En particular, los contenidos de manganeso (Mn) y carbono (C) superiores o iguales a 0,15 % y 0,02 %, respectivamente mejoran la estabilidad de la aleación durante la transformación martensítica a -196 °C.

60 **[0048]** Además, los inventores descubrieron que el silicio presente en la aleación en contenidos superiores a 0,10 % mejora la resistencia de la aleación a la corrosión filiforme por formación de una capa cortical de óxido de silicio desarrollada mediante un tratamiento térmico final apropiado.

**[0049]** La corrosión filiforme resulta del contacto prolongado de la aleación con la atmósfera. Se produce, en

particular, bajo el efecto del oxígeno y de los contaminantes atmosféricos, así como del vapor de agua. En inglés, la corrosión filiforme se conoce con el término "filiform corrosion". La figura 1 ilustra un ejemplo de corrosión filiforme.

- [0050]** La aleación según la invención puede ser desarrollada por cualquier procedimiento adaptado conocido por el experto en la materia. A modo de ejemplo, se produce en un horno de arco eléctrico y luego se refina en una cuchara de colada mediante procedimientos habituales, que pueden comprender en concreto una etapa de aplicación de presión reducida. Alternativamente, la aleación según la invención está producida en un horno al vacío de materias primas con un contenido bajo de residuos.
- 5
- [0051]** A continuación, se fabrica la banda fría, por ejemplo, a partir de la aleación así producida. A modo de ejemplo, se utiliza el siguiente procedimiento de fabricación de tales bandas en frío.
- [0052]** Se cuela la aleación en forma de productos semiacabados tales como lingotes, electrodos de refusión, desbastes, en concreto desbastes delgados con un espesor inferior a 180 mm, o palanquillas.
- 15
- [0053]** Cuando la aleación se cuela como electrodo de refusión, este es ventajosamente refundido al vacío o como escoria electroconductora con el fin de obtener una mayor pureza y productos semiacabados más homogéneos.
- [0054]** El producto semiacabado así obtenido se lamina en caliente a una temperatura comprendida entre 950 °C y 1300 °C para obtener una banda en caliente. El espesor de la banda en caliente está en concreto comprendido entre 2 mm y 6 mm.
- 20
- [0055]** Según una realización, la laminación en caliente va precedida de un tratamiento térmico de homogeneización química a una temperatura comprendida entre 950 °C y 1300 °C durante un periodo comprendido entre 30 minutos y 24 horas.
- 25
- [0056]** La banda en caliente se enfría a temperatura ambiente para formar una banda enfriada y luego se enrolla en bobinas.
- [0057]** La banda enfriada se lamina en frío para obtener una banda en frío con un espesor final ventajosamente comprendido entre 0,5 mm y 2 mm. La laminación en frío se realiza en una sola pasada o en varias pasadas sucesivas.
- 30
- [0058]** En el espesor final, la banda en frío se somete a un tratamiento térmico de recristalización en un horno estático durante un periodo que va de 10 minutos a varias horas y a una temperatura superior a 700 °C. Alternativamente, se somete a un tratamiento térmico de recristalización en un horno de recocido continuo durante un periodo que va de unos segundos a aproximadamente 1 minuto, a una temperatura superior a 800 °C en la zona de mantenimiento del horno, y bajo una atmósfera protegida de tipo N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (30 %/70 %) con una temperatura de escarcha entre -50 °C y -15 °C.
- 35
- [0059]** Se puede realizar un tratamiento térmico de recristalización, en las mismas condiciones, durante la laminación en frío, con un espesor intermedio entre el espesor inicial (correspondiente al espesor de la banda en caliente) y el espesor final. El espesor intermedio es por ejemplo elegido igual a 1,5 mm cuando el espesor final de la banda en frío es de 0,7 mm.
- 40
- [0060]** El procedimiento de elaboración de la aleación y de fabricación de bandas en frío en esta aleación se da únicamente a modo de ejemplo.
- 45
- [0061]** Cualquier otro procedimiento de elaboración de la aleación según la invención y de fabricación de productos acabados realizados en esta aleación conocidos por el experto en la materia puede ser utilizado para este fin.
- 50

#### Ensayos

- [0062]** Los inventores realizaron coladas de laboratorio de aleaciones con contenidos de Ni, Mn, C, Si, Co, Cr, Mo, S, O y P en los intervalos especificados, y con contenidos de Ca, Mg y Al que varían entre unas pocas ppm y aproximadamente 0,001 %. Los lingotes así obtenidos se transformaron por laminación en caliente para producir chapas de unos pocos milímetros de espesor. Estas chapas se mecanizaron para obtener una superficie desprovista de oxidación en caliente.
- 55
- [0063]** Las composiciones de las aleaciones de cada una de las chapas probadas se exponen en la siguiente tabla.
- 60
- [0064]** Los inventores realizaron en las placas así obtenidas líneas de fusión con el procedimiento TIG (Tungsten Inert Gas, gas inerte de tungsteno) para resaltar el impacto del calcio, el magnesio y el aluminio en la regularidad de los cordones de soldadura. Los resultados de estas pruebas se exponen en la columna titulada "Línea
- 65

de fusión TIG" de la siguiente tabla.

**[0065]** La anchura de los cordones de soldadura se midió mediante microscopía óptica y la regularidad de los cordones de soldadura se definió de la siguiente manera:

5

$$\text{Regularidad} = 100 \times (\text{Lmáx} - \text{Lmin}) / \text{Lmáx} \quad (1),$$

donde Lmin es la anchura mínima medida del cordón de soldadura y Lmáx es la anchura máxima medida del cordón de soldadura.

10

**[0066]** Se consideró que la regularidad del cordón de soldadura era buena (Índice 1 en la siguiente tabla) cuando la regularidad calculada aplicando la fórmula (1) es inferior o igual a 2,5 %.

**[0067]** Se consideró que la regularidad del cordón de soldadura era aceptable (Índice 2 en la siguiente tabla) cuando la regularidad calculada aplicando la fórmula (1) está comprendida entre 2,5 % y 5 %.

**[0068]** Se consideró que la regularidad del cordón de soldadura era mala (Índice 3 en la siguiente tabla) cuando la regularidad calculada aplicando la fórmula (1) es estrictamente superior a 5 %.

20 **[0069]** Además, los inventores realizaron ensayos de Varestraint en las chapas obtenidas según la norma europea FD CEN ISO/TR 17641-3 con una deformación plástica del 3,2 % para evaluar su resistencia al agrietamiento en caliente. Se midió la longitud total de las grietas que se desarrollaron durante el ensayo y se clasificó las chapas en dos categorías:

25 - las chapas que presentan, al final del ensayo, una longitud total de grietas inferior o igual a 10 mm +/- 0,5 mm se consideraron que tenían una buena resistencia al agrietamiento en caliente, mientras que  
- las placas que presentan una longitud total de grietas estrictamente superior a 10 mm +/- 0,5 mm se consideraron que presentan una resistencia al agrietamiento en caliente insuficiente.

30 **[0070]** Los resultados de estas pruebas se exponen en la columna titulada "Ensayos de Varestraint con 3,2 % de deformación" de la siguiente tabla. En esta columna, las chapas con una buena resistencia al agrietamiento en caliente son aquellas con una longitud total de grietas indicada "1 a 10", mientras que las chapas con una resistencia al agrietamiento en caliente insuficiente son aquellas con una longitud total de fisuras indicada "10 a 15".

35 **[0071]** En la siguiente tabla, se expone en la columna "Ley de comportamiento", el valor tomado por la expresión:  $[(3,138 \times \text{Al} + 6 \times \text{Mg} + 13,418 \times \text{Ca}) - (3,509 \times \text{O} + 1,770 \times \text{S})]$  para la aleación considerada, donde Al, Mg, Ca, O y S indican respectivamente el contenido total de Al, Mg, Ca, O y S en porcentaje en peso en la aleación.

Aleación	Composición química (% en peso)										Ensayos		Ley de comportamiento
	Fe	Ni	Mn	C	Si	Ca	Mg	Al	S	O	Línea de fusión TIG	Varestraint 3,2 % de deformación	
A	36	0,35	0,35	0,03	0,15	0,0005	0,0015	0,0075	0,0003	0,0010	1	1 a 10	0,035
B	36	0,35	0,35	0,03	0,15	0,0008	0,0010	0,0045	0,0005	0,0011	1	1 a 10	0,026
C	resto 36	0,35	0,35	0,03	0,15	0,0015	0,0015	0,0040	0,0004	0,0010	2	1 a 10	0,037
D	36	<b>0,35</b>	<b>0,35</b>	<b>0,03</b>	<b>0,15</b>	<b>0,0023</b>	<b>0,0010</b>	<b>0,0038</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0012</b>	<b>3</b>	<b>1 a 10</b>	<b>0,044</b>
E	36	<b>0,35</b>	<b>0,35</b>	<b>0,03</b>	<b>0,15</b>	<b>0,0050</b>	<b>0,0020</b>	<b>0,0035</b>	<b>0,0004</b>	<b>0,0010</b>	<b>3</b>	<b>1 a 10</b>	<b>0,086</b>
F	36	0,36	0,36	0,02	0,22	0,0005	0,0010	0,0045	0,0005	0,0011	1	1 a 10	0,022
G	36	0,36	0,36	0,02	0,22	0,0005	0,0025	0,0045	0,0005	0,0020	1	1 a 10	0,028
H	resto 36	0,36	0,36	0,02	0,22	0,0005	0,0035	0,0050	0,0007	0,0010	2	1 a 10	0,038
I	36	<b>0,36</b>	<b>0,36</b>	<b>0,02</b>	<b>0,22</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0040</b>	<b>0,0055</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0010</b>	<b>3</b>	<b>1 a 10</b>	<b>0,043</b>
J	36	<b>0,36</b>	<b>0,36</b>	<b>0,02</b>	<b>0,22</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0056</b>	<b>0,0030</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0010</b>	<b>3</b>	<b>1 a 10</b>	<b>0,045</b>
K	36	0,35	0,35	0,03	0,25	0,0005	0,0015	0,0025	0,0003	0,0009	1	1 a 10	0,020
L	36	0,35	0,35	0,03	0,25	0,0004	0,0010	0,0045	0,0003	0,0012	1	1 a 10	0,020
M	resto 36	0,35	0,35	0,03	0,25	0,0005	0,0015	0,0065	0,0005	0,0013	2	1 a 10	0,030
N	36	0,35	0,35	0,03	0,25	0,0005	0,0015	0,0085	0,0003	0,0009	2	1 a 10	0,038
O	36	<b>0,35</b>	<b>0,35</b>	<b>0,03</b>	<b>0,25</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0030</b>	<b>0,0110</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0010</b>	<b>3</b>	<b>1 a 10</b>	<b>0,054</b>

(continuación)

Aleación	Composición química (% en peso)										Ensayos Varestraint		Ley de comportamiento
	Fe	Ni	Mn	C	Si	Ca	Mg	Al	S	O	Línea de fusión TIG	3,2 % de deformación	
<b>P</b>	<b>36</b>	<b>0,33</b>	<b>0,03</b>	<b>0,18</b>	<b>0,0023</b>	<b>0,0056</b>	<b>0,0100</b>	<b>0,0010</b>	<b>0,0013</b>	<b>3</b>	<b>1 a 10</b>	<b>0,079</b>	
<b>R</b>	<b>36</b>	<b>0,33</b>	<b>0,03</b>	<b>0,18</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0050</b>	<b>0,0030</b>	<b>0,0010</b>	<b>1</b>	<b>10 a 15</b>	<b>0,010</b>	
S	36	0,33	0,03	0,18	0,0005	0,0007	0,0045	0,0030	0,0010	1	1 a 10	0,012	
T	resto 36	0,33	0,03	0,18	0,0007	0,0010	0,0040	0,0025	0,0010	1	1 a 10	0,016	
<b>U</b>	<b>36</b>	<b>0,33</b>	<b>0,03</b>	<b>0,18</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0007</b>	<b>0,0010</b>	<b>0,0027</b>	<b>0,0012</b>	<b>1</b>	<b>10 a 15</b>	<b>0,004</b>	
<b>V</b>	<b>36</b>	<b>0,33</b>	<b>0,03</b>	<b>0,18</b>	<b>0,0007</b>	<b>0,0009</b>	<b>0,0017</b>	<b>0,0030</b>	<b>0,0012</b>	<b>1</b>	<b>10 a 15</b>	<b>0,008</b>	
<b>W</b>	<b>36</b>	<b>0,33</b>	<b>0,03</b>	<b>0,18</b>	<b>0,0025</b>	<b>0,0015</b>	<b>0,0055</b>	<b>0,0018</b>	<b>0,0012</b>	<b>3</b>	<b>1 a 10</b>	<b>0,045</b>	

**[0072]** En la tabla anterior, los ejemplos que no son según la invención se indican en negrita.

**[0073]** En el grupo de ejemplos referenciados de A a E, el contenido de calcio varió entre 0,0005 % y 0,0050 % con contenidos de silicio, magnesio, aluminio, azufre y oxígeno sustancialmente constantes, con el fin de evaluar el efecto del calcio sobre la regularidad del cordón de soldadura y sobre el agrietamiento en caliente de la aleación.

**[0074]** En el grupo de ejemplos referenciados F a J, el contenido de magnesio varió entre 0,0010 % y 0,0056 % con contenidos de silicio, calcio, aluminio, azufre y oxígeno sustancialmente constantes, con el fin de evaluar el efecto del magnesio sobre la regularidad del cordón de soldadura y sobre el agrietamiento en caliente de la aleación.

**[0075]** En el grupo de ejemplos referenciados K a O, el contenido de aluminio varió entre 0,0025 % y 0,0110 % con contenidos de silicio, calcio, magnesio, azufre y oxígeno sustancialmente constantes, con el fin de evaluar el efecto del aluminio sobre la regularidad del cordón de soldadura y sobre el agrietamiento en caliente de la aleación.

**[0076]** En el grupo de ejemplos referenciados P a W, se evaluaron aleaciones con mayor contenido de azufre que en los grupos de ejemplos anteriores para determinar los límites inferiores del contenido de cada uno de los elementos Ca, Al y Mg para evitar el agrietamiento en caliente.

**[0077]** En los ejemplos referenciados D, E, I, J, O, P y W, la relación  $(3,138 \times \text{Al} + 6 \times \text{Mg} + 13,418 \times \text{Ca}) - (3,509 \times \text{O} + 1,770 \times \text{S})$  toma valores superiores al valor límite superior de 0,038 % definido en la composición de la aleación. Sin embargo, se puede observar que, en estos ejemplos, el cordón de soldadura presenta una regularidad considerada como mala (índice 3), mientras que la resistencia al agrietamiento de la aleación resultante del ensayo Varestreint es buena (longitud de fisuras comprendida entre 1 y 10 mm).

**[0078]** En los ejemplos R, U y V, la relación  $(3,138 \times \text{Al} + 6 \times \text{Mg} + 13,418 \times \text{Ca}) - (3,509 \times \text{O} + 1,770 \times \text{S})$  toma valores inferiores al tope límite inferior especificado de 0,011. Sin embargo, se puede observar que, en estos ejemplos, el cordón de soldadura obtenido presenta una buena regularidad (índice 1), pero la resistencia al agrietamiento de la aleación es mala.

**[0079]** En todos los demás ejemplos, la relación  $(3,138 \times \text{Al} + 6 \times \text{Mg} + 13,418 \times \text{Ca}) - (3,509 \times \text{O} + 1,770 \times \text{S})$  toma valores comprendidos entre el límite inferior de 0,011 % y el límite superior de 0,038 % especificados. Se puede observar que la aleación presenta una resistencia al agrietamiento considerada como buena (longitud total de las fisuras comprendida entre 0 y 10 mm) y que los cordones de soldadura obtenidos son regulares.

**[0080]** Así, mediante un control muy preciso de los contenidos de calcio, aluminio y magnesio en un intervalo de contenidos muy bajos y cumpliendo con las relaciones (d1) y (d2) entre estos elementos, el azufre y el oxígeno, se obtiene una aleación de Fe-Ni con un bajo coeficiente de dilatación térmica, y que presenta además una excelente soldabilidad metalúrgica. Así, la aleación según la invención puede ventajosamente ser utilizada como metal de base para la producción de uniones soldadas con gran estabilidad dimensional.

**[0081]** A fin de verificar el efecto del contenido de silicio en la sensibilidad a la corrosión filiforme, los inventores también llevaron a cabo experimentos en flejes realizados en las aleaciones (a), (b) y (c) con contenidos de Ni, Mn, C, Co, Cr, Mo, S, O, P, Ca, Mg y Al en los intervalos especificados, pero con contenidos de silicio variables.

**[0082]** Así, la aleación (a) presenta un contenido de silicio estrictamente inferior a 0,01 % en peso, la aleación (b) presenta un contenido de silicio igual a 0,1 % en peso y la aleación (c) presenta un contenido de silicio igual a 0,25 % en peso.

**[0083]** Estos flejes fueron sometidos a un tratamiento térmico industrial de recristalización bajo H<sub>2</sub> con un punto de escarcha entre -50 °C y -15 °C, luego se dejaron durante 4000 h en una cámara climática a 55 °C con 95 % de humedad relativa.

**[0084]** La fracción de superficie de la corrosión filiforme se midió entonces mediante el análisis automático de las imágenes captadas utilizando un microscopio óptico con un aumento de 200.

**[0085]** La figura 2 es un gráfico que ilustra los resultados de los experimentos realizados por los inventores. Estos resultados muestran que, en el caso de los ejemplos a) y b), cuando el contenido de silicio es superior o igual a 0,1 %, la fracción de superficie de corrosión filiforme sigue siendo inferior a 5 % en las condiciones mencionadas anteriormente. Por el contrario, en el caso del ejemplo (a), donde el contenido de silicio es estrictamente inferior a 0,1 %, la fracción de superficie de corrosión filiforme es superior a 5 % en las condiciones mencionadas anteriormente.

**[0086]** Así, las aleaciones con un contenido de silicio superior o igual a 0,1 % presentan una mejor resistencia a la corrosión filiforme que las aleaciones con un contenido de silicio estrictamente inferior a 0,1 %.

**[0087]** La aleación según la invención también puede ser utilizada para fabricar un alambre de soldadura. Tal alambra de soldadura presenta todas las ventajas mencionadas anteriormente en términos de resistencia al agrietamiento y regularidad de los cordones de soldadura obtenidos cuando el alambre se utiliza como alambre de aportación de soldadura. Además, el cordón de soldadura obtenido presentará un coeficiente de dilatación térmica  
5 bajo.

**[0088]** A modo de ejemplo, tal alambre de soldadura se produce mediante el siguiente procedimiento. La aleación se produce utilizando, por ejemplo, los procedimientos de elaboración descritos anteriormente. Acto seguido, se cuele esta aleación en productos semiacabados, en concreto en palanquillas. Estos productos semiacabados se  
10 laminan en caliente para obtener un alambre inicial, también llamado alambión. Este alambión generalmente presenta un diámetro comprendido entre 4 mm y 6 mm. A continuación, el alambre inicial se estira en frío para reducir su diámetro y obtener el alambre de soldadura. El diámetro del alambre de soldadura está preferentemente comprendido entre 0,5 mm y 1,5 mm.

**REIVINDICACIONES**

1. Aleación a base de hierro que comprende, en peso:
- 5
- $35 \% \leq \text{Ni} \leq 37 \%$
- trazas  $\leq \text{Mn} \leq 0,6 \%$
- 10
- trazas  $\leq \text{C} \leq 0,07 \%$
- trazas  $\leq \text{Si} \leq 0,35 \%$
- trazas  $\leq \text{Cr} \leq 0,5 \%$
- 15
- trazas  $\leq \text{Co} \leq 0,5 \%$
- trazas  $\leq \text{P} \leq 0,01 \%$
- 20
- trazas  $\leq \text{Mo} < 0,5 \%$
- trazas  $\leq \text{S} \leq 0,0035 \%$
- trazas  $\leq \text{O} \leq 0,0025 \%$
- 25
- $0,011 \% \leq [(3,138 \times \text{Al} + 6 \times \text{Mg} + 13,418 \times \text{Ca}) - (3,509 \times \text{O} + 1,770 \times \text{S})] \leq 0,038 \%$
- $0,0003 \% < \text{Ca} \leq 0,0015 \%$
- 30
- $0,0005 \% < \text{Mg} \leq 0,0035 \%$
- $0,0020 \% < \text{Al} \leq 0,0085 \%$
- siendo el resto hierro y elementos residuales resultantes de la elaboración.
- 35
2. Aleación según la reivindicación 1, donde:
- $\text{Mn} \geq 0,15 \%$  en peso
- 40
- $\text{C} \geq 0,02 \%$  en peso
- $\text{Si} \geq 0,1\%$  en peso.
3. Aleación según la reivindicación 1 o 2, donde el contenido de calcio es inferior o igual a 0,0010 % en
- 45 peso.
4. Aleación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contenido de magnesio es inferior o igual a 0,0020 % en peso.
- 50
5. Aleación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contenido de aluminio está comprendido entre 0,0030 % y 0,0070 % en peso.
6. Procedimiento de fabricación de una banda en una aleación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- 55
- se elabora una aleación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
  - se forma un producto semiacabado de dicha aleación;
  - se lamina en caliente este producto semiacabado a fin de obtener una banda en caliente;
  - se lamina en frío la banda en caliente en una o más pasadas para obtener una banda en frío.
- 60
7. Banda realizada en una aleación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

## ES 2 759 055 T3

8. Procedimiento de fabricación de un alambre de soldadura que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- 5
- se elabora una aleación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
  - se forma un producto semiacabado de dicha aleación;
  - se lamina en caliente este producto semiacabado para fabricar un alambre inicial;
  - se estira en frío el alambre inicial para obtener el alambre de soldadura.

10 9. Alambre de soldadura realizado en una aleación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

10. Uso de la aleación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, tomado en combinación con la reivindicación 2, para fabricar tanques o tubos destinados a recibir un gas licuado.



FIG.1

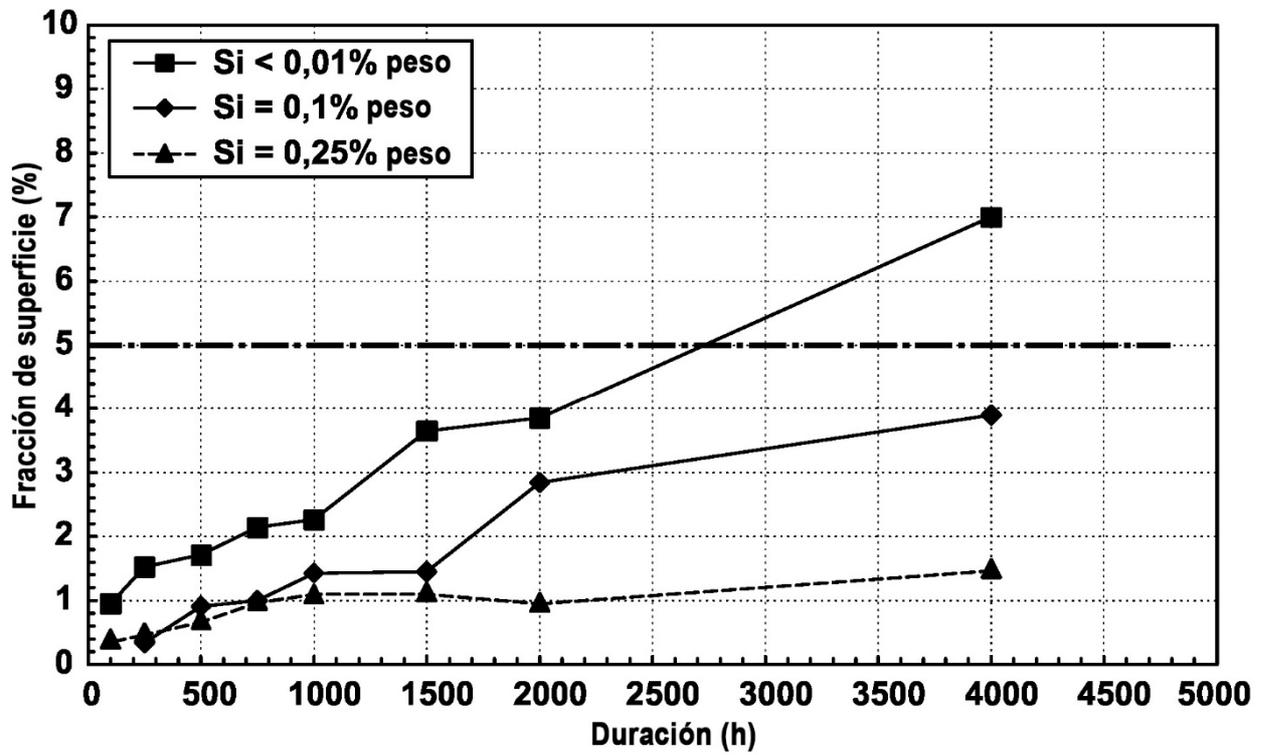


FIG.2