

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 304**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2016** E 16178261 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019** EP 3115472

54 Título: **Método para producir aleaciones de dos fases Ni-Cr-Mo**

30 Prioridad:

08.07.2015 US 201514794259

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

28.05.2020

73 Titular/es:

**HAYNES INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
1020 West Park Avenue, Post Office Box 9013
Kokomo, Indiana 46904-9013, US**

72 Inventor/es:

**CROOK, PAUL;
MISHRA, AJIT y
METZLER, DAVID A.**

74 Agente/Representante:

BUENO FERRÁN , Ana María

ES 2 763 304 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

Método para producir aleaciones de dos fases Ni-Cr-Mo

CAMPO DE INVENCION

La invención se refiere a la producción de níquel-cromo-molibdeno de dos fases.

5 ESTADO DE LA TÉCNICA

Las aleaciones de níquel conteniendo cantidades significativas de cromo y molibdeno se han venido empleando durante más de ochenta años en procesos químicos e industrias relacionadas. Éstas no solo pueden resistir una amplia gama de soluciones químicas, sino que también son resistentes a picaduras inducidas por cloruro, a la corrosión en grietas y al agrietamiento por corrosión bajo tensión (formas de ataque insidiosas e impredecibles a las que son propensos los aceros inoxidable).

Las primeras aleaciones de níquel-cromo-molibdeno (Ni-Cr-Mo) fueron descubiertas por Franks (Patente US 1.836.317) a principios de 1930. Se descubrió que sus aleaciones, que contenían algo de hierro, tungsteno e impurezas como carbono y silicio, resistían una amplia gama de productos químicos corrosivos. Ahora sabemos que esto se debe a que el molibdeno mejora en gran medida la resistencia del níquel bajo condiciones de corrosión activa (por ejemplo, en ácido clorhídrico puro), mientras que el cromo ayuda a establecer películas protectoras pasivas bajo condiciones de oxidación. El primer material comercial (aleación HASTELLOY C, que contiene aproximadamente un 16% en peso de Cr y un 16% en peso de Mo) se usó inicialmente en condiciones de cocido (más recocido); productos forjados recocidos empleados en los años 40.

A mediados de la década de los 60', las tecnologías de procesamiento de fundición y forjado habían mejorado hasta el punto de que eran posibles productos forjados con bajo contenido en carbono y bajo contenido en silicio. Éstos resolvieron parcialmente el problema de la sobresaturación de las aleaciones con silicio y carbono y la fuerte fuerza directora resultante para la nucleación y el crecimiento de carburos y/o intermetálicos en los bordes del grano (es decir, sensibilización) durante la soldadura, seguido por un ataque preferencial de los bordes del grano en ciertos ambientes. El primer material comercial para el cual se redujeron significativamente los problemas de la soldadura fue la aleación HASTELLOY C-276 (nuevamente con aproximadamente un 16 % en peso de Cr y un 16% en peso de Mo), cubierto por la Patente US 3.203.792 (Scheil).

La aleación HASTELLOY C-4 (Patente US 4.080.201, Hodge et al.) se introdujo a finales de 1970 para reducir aún más la tendencia a la precipitación en el borde de grano de carburos y/o intermetálicos. A diferencia de las aleaciones C y C-276, que contenían deliberadamente y en cantidad hierro (Fe) y tungsteno (W), la aleación C-4 era esencialmente un sistema ternario Ni-Cr-Mo muy estable (16% en peso de Cr/16% en peso de Mo) con algunas adiciones menores (especialmente aluminio y manganeso) para controlar el azufre y el oxígeno durante la fusión, y una pequeña adición de titanio para inmovilizar cualquier carbono o nitrógeno en forma de precipitados primarios (intragranulares) MC, MN o M(C,N).

A principios de los años 1980, se hizo evidente que muchas aplicaciones de la aleación C-276 (especialmente revestimientos de sistemas de desulfuración de gases de combustión en plantas de energía de combustibles fósiles) llevaban implícitas soluciones corrosivas de naturaleza oxidante y que una aleación forjada de Ni-Cr-Mo con un mayor contenido en cromo podría ser ventajosa. Así, se introdujo la aleación HASTELLOY C-22 (Patente US 4.533.414, Asphahani), conteniendo aproximadamente un 22% en peso de Cr y un 13% en peso de Mo (más un 3% en peso de W).

Esto fue seguido a finales de los años ochenta y noventa por otros materiales Ni-Cr-Mo de alto contenido en cromo, en particular la Alloy 59 (Patente US 4.906.437, Heubner et al.), la aleación INCONEL 686 (Patente US 5.019.184, Crum et al.) y la aleación HASTELLOY C-2000 (patente US 6.280.540, Crook). Tanto la aleación Alloy 59 como la aleación C-2000 contienen un 23% en peso de Cr y un 16% en peso de Mo (pero sin tungsteno); la aleación C-2000 difiere de otras aleaciones de Ni-Cr-Mo en que tiene una pequeña adición de cobre.

La filosofía de diseño detrás del sistema Ni-Cr-Mo ha sido lograr el equilibrio entre maximizar el contenido de elementos beneficiosos (en particular cromo y molibdeno), a la vez que se mantiene una estructura atómica cúbica centrada en una cara (fase gamma), lo cual se piensa que es óptimo para el rendimiento de la corrosión. En otras palabras, los diseñadores de las aleaciones de Ni-Cr-Mo han sido conscientes de los límites de solubilidad de los posibles elementos beneficiosos y han tratado de mantenerse cerca de estos límites. Para permitir contenidos ligeramente superiores a los límites de solubilidad, se ha aprovechado el

5 hecho de que estas aleaciones generalmente son recocidas en solución y desactivadas rápidamente antes de su uso. La razón es que cualquier fase secundaria (que pudiera producirse durante la solidificación y/o el tratamiento de forjado) se disolverá en la solución sólida gamma durante el recocido y que la estructura atómica individual resultante se congelará en su lugar por su rápida desactivación. De hecho, la Patente US 5.019.184 (para la aleación INCONEL 686) llega a describir un tratamiento de doble homogeneización durante el tratamiento de forjado para garantizar una estructura de una única fase (gamma) después del recocido y el desactivado.

10 El problema de este enfoque es que cualquier ciclo térmico posterior, como aquellos experimentados durante la soldadura, pueden provocar una precipitación de segundas fases en los límites de los granos (es decir, sensibilización). La fuerza que dirige esta sensibilización es proporcional a la cantidad de sobrealeación o superasaturación.

15 Relevante para la presente invención es un trabajo publicado en 1984 por M. Raghavan et al. (Metallurgical Transactions, Volumen 15A [1984], páginas 783-792). En este trabajo, se hicieron varias aleaciones basadas en níquel con contenidos variados de cromo y molibdeno en forma de botones fundidos (es decir, no sometidos a tratamiento de forjado) para estudiar las fases posibles en condiciones de equilibrio a diferentes temperaturas en este sistema, una siendo una aleación pura 60% en peso de Ni - 20% en peso de Cr - 20% en peso de Mo.

20 También relevante para la presente invención es la Patente Europea EP 0991788 (Heubner y Köhler), que describe una aleación de níquel-cromo-molibdeno conteniendo nitrógeno donde el cromo varía de un 20,0 a un 23,0% en peso y el molibdeno varía de un 18,5 a un 21,0% en peso. El contenido de nitrógeno de las aleaciones reivindicadas en la EP 0991788 es del 0,05 al 0,15% en peso. Las características de un material comercial según las reivindicaciones de la EP 0991788 fueron descritas en un Artículo en 2013 (publicado en los procedimientos CORROSION 2013, NACE International, Artículo 2325). Curiosamente, la microestructura recocida de este material era típica de una aleación monofásica de Ni-Cr-Mo.

25 SUMARIO DE LA INVENCIÓN

30 Se ha descubierto un proceso que puede usarse para producir microestructuras homogéneas de dos fases en aleaciones de níquel forjado que contienen cantidades suficientes de cromo y molibdeno (y, en algunos casos, de tungsteno), que resultan en una menor tendencia a la ruptura en los bordes durante la forja. Una posible ventaja adicional de los materiales así procesados es la mejor resistencia a la precipitación en los bordes del grano, ya que, para una composición dada, el grado de sobresaturación será menor. Además, se ha descubierto un rango de composiciones que, cuando se procesan de esta manera, son mucho más resistentes a la corrosión que las aleaciones de Ni-Cr-Mo existentes.

35 El proceso implica un tratamiento de homogeneización de lingotes entre 1.107°C (2.025°F) y 1.149°C (2.100°F) y una temperatura de inicio de forjado en caliente y/o laminado en caliente entre 1.107°C (2.025°F) y 1.149°C (2.100°F).

40 El rango de las composiciones que, cuando se procesan de esta manera, presentan una mayor resistencia a la corrosión es del 18,47 al 20,78% en peso de cromo, del 19,24 al 20,87% en peso de molibdeno, del 0,08 al 0,62% en peso de aluminio, menos del 0,76% en peso de manganeso, menos del 2,10% en peso de hierro, menos del 0,56% en peso de cobre, menos del 0,14% en peso de silicio, hasta el 0,17% en peso de titanio y menos del 0,013% en peso de carbono, con níquel hasta el 100%. Los contenidos combinados de cromo y molibdeno deben exceder el 37,87% en peso. En estas aleaciones son posibles trazas de magnesio y/o tierras raras para controlar el oxígeno y el azufre durante la fusión.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

45 Figura 1: micrografía óptica de la Placa de Aleación A2 después de haber sido homogeneizada a 1.204°C (2.200°F), trabajada en caliente a 1.177°C (2.150°F) y recocida a 1.163°C (2.125°F).

Figura 2: micrografía óptica de la Placa de Aleación A2 después de haber sido homogeneizada a 1.121°C (2.050°F), trabajada en caliente a 1.121°C (2.050°F) y recocida a 1.163°C (2.125°F).

Figura 3: gráfico de la resistencia a la corrosión de la aleación A1 en diversos ambientes corrosivos.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERENTES

50 Se proporciona un medio por el cual pueden obtenerse de forma confiable microestructuras homogéneas, forjadas, de dos fases, en aleaciones de Ni-Cr-Mo altamente aleadas. Dicha estructura requiere: 1. una

homogeneización de los lingotes a 1.107°C (2.025°F) hasta 1.149°C (2.100°F) (preferiblemente 1.121°C (2.050°F)), y 2. forjado en caliente y/o laminado en caliente a una temperatura inicial de 1.107°C (2.025°F) a 1.149°C (2.100°F) (preferiblemente 1.121°C (2.050°F)). Además, se ha descubierto una gama de composiciones que, cuando se procesan bajo estas condiciones, presentan una resistencia a la corrosión superior en comparación con las aleaciones de Ni-Cr-Mo forjadas existentes.

Estos descubrimientos se derivan de experimentos de laboratorio con un material de composición nominal: níquel hasta el 100%, 20% en peso de cromo, 20% en peso de molibdeno, 0,3% en peso de aluminio y 0,2% en peso de manganeso. Dos lotes (Aleación A1 y Aleación A2) de este material se fundieron por inducción al vacío (VIM) y se re-fundieron como electroescoria (ESR) en condiciones idénticas para producir lingotes de un diámetro 10,16 cm (4 pulgadas) y una longitud de 17,78 cm (7 pulgadas), con un peso aproximado de 11,34 kg (25 libras). Se produjo un lingote a partir de la aleación A1; se produjeron dos lingotes a partir de la aleación A2. Se añadieron trazas de magnesio y tierras raras (en forma de Misch Metal) al horno de vacío durante la fusión para ayudar a la eliminación de azufre y oxígeno, respectivamente.

El lingote de la aleación A1 se procesó en láminas y placas forjadas de acuerdo con los procedimientos estándar de laboratorio para aleaciones de níquel-cromo-molibdeno (es decir, tratamiento de homogeneización de 24h a 1.204°C (2.200°F), seguido de forjado en caliente y laminado en caliente a una temperatura inicial de 1.177°C (2.150°F)). La metalografía reveló una microestructura de dos fases (donde la segunda fase esta dispersa homogéneamente y ocupaba considerablemente menos del 10% del volumen de la estructura) después de recocido durante 30 minutos a 1.163°C (2.125°F), seguida de enfriamiento con agua. Sorprendentemente, dado el deseo anterior de una sola fase en el ámbito de las aleaciones de Ni-Cr-Mo, la aleación A1 tenía una resistencia a la corrosión en general superior a la de los materiales existentes, tales como las aleaciones C-4, C-22, C-276 y C-2000.

El procesamiento convencional de la aleación A1 dio como resultado una microestructura de dos fases. Sin embargo, el procesamiento convencional de la aleación A2, de composición similar, no produjo una microestructura de dos fases. La aleación A1 y la aleación A2 se hicieron con los mismos materiales de partida y no se observan diferencias significativas entre la composición de la aleación A1 y la composición de la aleación A2. Por tanto, se debe concluir que, para algunas aleaciones de níquel-cromo-molibdeno, el procesamiento convencional puede o no producir una microestructura de dos fases. Sin embargo, si se desea una microestructura de dos fases, no se puede obtener dicha microestructura de manera confiable mediante un procesamiento convencional.

La aleación A2 fue clave para este descubrimiento en más de un sentido. De hecho, se usaron los dos lingotes de la aleación A2 para comparar los efectos de la homogeneización convencional y los procedimientos de trabajo en caliente (sobre la microestructura y la susceptibilidad a defectos de forjado) con los de procedimientos alternativos derivados de experimentos de tratamiento térmico con la aleación A1.

Esos experimentos incluían la exposición de muestras de láminas de la aleación A1 a las siguientes temperaturas durante 10 h: 982°C (1.800°F), 1.010°C (1.850°F), 1.038°C (1.900°F), 1.066°C (1.950°F), 1.093°C (2.000°F), 1.121°C (2.050°F), 1.149°C (2.100°F), 1.177°C (2.150°F), 1.204°C (2.200°F) y 1.232°C (2.250°F). El objetivo principal era determinar la temperatura de disolución (o el rango de temperaturas) para la segunda fase, que se cree es la fase mu romboédrica intermetálica.

Curiosamente, las temperaturas en el rango de 982°C (1.800°F) a 1.093°C (2.000°F) causaron la aparición de una tercera fase en los bordes del grano de la aleación. Posiblemente, ésta era el carburo M₆C, ya que su temperatura de disolución (solvus) parecía estar dentro del rango de 1.093°C (2.000°F) a 1.121°C (2.050°F), mientras que el solvus de la segunda fase homogéneamente dispersa parecía estar dentro del intervalo de 1.149°C (2.100°F) a 1.177°C (2.150°F).

El procedimiento alternativo derivado de esos experimentos implicaba la homogeneización durante 24 h a 1.121°C (2.050°F), seguida de forjado en caliente a una temperatura inicial de 1.121°C (2.050°F), entonces laminado en caliente a una temperatura inicial de 1.121°C (2.050°F). El objetivo de este enfoque era evitar la disolución de la segunda fase útil homogéneamente dispersa, evitando al mismo tiempo la precipitación de la tercera fase en los bordes del grano de la aleación. Para adaptarse al hecho de que los hornos industriales solo tienen una precisión de aproximadamente ±3,9°C (25°F) y permanecer bajo el solvus de la segunda fase útil, se cita como apropiado un rango de 1.107°C (2.025°F) a 1.149°C (2.100°F) (para la homogeneización de los lingotes y al inicio del forjado en caliente y del laminado en caliente).

Con respecto a la comparación de las microestructuras inducidas por los dos enfoques del procesamiento de la aleación A2 (al material de la placa), la placa procesada convencionalmente de la aleación A2 presentaba una sola fase después del recocido a 1.163°C (2.125°F), además de algunas inclusiones finas

de óxido apenas salpicadas a lo largo de la microestructura, una característica de todas las aleaciones experimentales asociadas con el proceso de esta invención. La figura 1 muestra la microestructura de la aleación 2 después de este procesamiento convencional. El uso de los procedimientos alternativos produjo una microestructura similar a la de la lámina de la aleación A1 que se muestra en la Figura 2.

- 5 Además, el uso de estos procedimientos alternativos redujo sustancialmente la tendencia de los forjados a agrietarse en los lados (un fenómeno conocido como estallido lateral).

El rango de composiciones con las cuales las aleaciones exhiben una superior resistencia a la corrosión con la microestructura de dos fases se estableció fundiendo y ensayando las aleaciones experimentales B a J, cuyas composiciones se muestran en la Tabla 1.

10 Tabla 1: Composiciones de las aleaciones experimentales (% en peso)

Aleación	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Al	Mn	Si	C	Otros
A1*	Bal	19,95	20,31	-	-	0,21	0,18	0,06	0,003	Fe: 0,06, N:0,005, O: 0,003
A2	Bal	19,82	19,69	-	-	0,20	0,20	0,12	0,004	Fe: 0,09, O: 0,003
B	Bal	18,72	19,15	0,03	<0,01	0,19	0,18	0,05	0,004	Fe: 0,05, N:0,012, O: 0,003
C*	Bal	20,22	20,71	0,03	<0,01	0,23	0,20	0,06	0,016	Fe: 0,06, N:0,016, O: 0,003
D*	Bal	18,47	20,87	0,01	<0,01	0,24	0,18	0,06	0,004	Fe: 0,05, N:0,009, O:<0,002
E*	Bal	20,78	19,24	0,02	<0,01	0,25	0,20	0,07	0,005	Fe: 0,07, N: 0,010, O:<0,002
F*	Bal	19,47	20,26	0,05	<0,01	0,22	0,20	0,09	0,009	Fe: 0,79, N: 0,006, O: 0,003
G	Bal	19,52	20,32	0,56	<0,01	0,62	0,76	0,14	0,013	Fe: 2,10, N: 0,006, O:<0,002
H*	Bal	19,82	20,58	0,02	0,17	0,28	0,19	0,07	0,004	Fe: 0,05, N: 0,009, O:<0,002
I	Bal	16,13	16,35	-	-	0,23	0,51	0,09	0,006	Fe: 4,98, W: 3,94, V: 0,26, O: 0,005
J	Bal	19,55	20,28	-	-	0,08	<0,01	0,13	0,002	Fe: 0,07
K	Bal	17,75	19,06	0,02	<0,01	0,23	0,20	0,06	0,003	Fe: 0,05, N: 0,003, O: 0,012, S:<0,002

Bal. = hasta 100%

*Aleaciones con una resistencia a la corrosión superior (A2 no se ensayó por corrosión) y la microestructura de dos fases deseada

Los valores para las aleaciones A1, A2 y B a K representan análisis químicos de muestras de lingotes

- 15 Todas estas aleaciones se procesaron usando los parámetros definidos en esta invención. Sin embargo, las aleaciones G y J se agrietaron tan severamente durante la forja que no pudieron ser laminadas en caliente posteriormente en láminas o placas para el ensayo. El agrietamiento es atribuido a altos contenidos de aluminio, manganeso e impurezas (hierro, cobre, silicio y carbono) en el caso de la aleación G y a bajos contenidos de aluminio y manganeso en el caso de la aleación J, que era un intento de forjar una versión de la aleación hecha en fundición por M. Raghavan et al. (y recogida informado en la literatura en 1984).

5 La aleación I era una versión experimental de una aleación existente (C-276), procesada utilizando los procedimientos de esta invención. Presentaba una microestructura de dos fases después del recocido a 1.149°C (2.100°F), lo que indica que (si está presente) el tungsteno podría desempeñar un papel en el logro de dicha microestructura; sin embargo, no presentaba la superior resistencia a la corrosión en el rango de composición de las aleaciones A1, C, D, E, F y H.

La aleación K se fabricó antes del descubrimiento de esta invención y, por tanto, se procesó de manera convencional. Sin embargo, se incluye para demostrar que, si los niveles de cromo y molibdeno son demasiado bajos, la resistencia a la corrosión en las grietas se ve afectada.

10 La posibilidad de una mayor resistencia a la corrosión se estableció por primera vez durante la prueba de la aleación A1, que solo tenía la microestructura de dos fases por casualidad. En la Figura 3 se muestra una comparación entre las tasas de corrosión de la aleación A1 y aleaciones comerciales de Ni-Cr-Mo existentes monofásicas (cuyas composiciones nominales se muestran en la Tabla 2) en varias soluciones químicas agresivas.

Tabla 2: Composiciones de aleaciones comerciales (% en peso)

Aleación	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Al	Mn	Si	C	Otros
C-4	Bal	16	16	0,5*	0,7*	-	1*	0,08*	0,01*	Fe: 3*
C-22	Bal	22	13	0,5*	-	-	0,5*	0,08*	0,01*	Fe: 3, W:3, V:0,35*
C-276	Bal	16	16	0,5*	-	-	1*	0,08*	0,01*	Fe: 5, W:4, V:0,35*
C-2000	Bal	23	16	1,6	-	0,5*	0,5*	0,08*	0,01*	Fe: 3*

*Máximo. Los valores representan composiciones nominales

15 Los entornos de ensayo elegidos, a saber: soluciones de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico y un cloruro acidificado, están entre los productos químicos más corrosivos encontrados en las industrias del procesamiento químico y, por tanto, son muy relevantes para las aplicaciones industriales potenciales de estos materiales.

20 Los ensayos en cloruro férrico acidificado al 6% se realizaron de acuerdo con los procedimientos descritos en la Norma ASTM G 48, Método D, que implica un periodo de prueba de 72 h y la unión de ensamblajes de grietas a las muestras. Los ensayos en ácido clorhídrico y ácido sulfúrico incluían un periodo de prueba de 96 h, con interrupciones cada 24 h para pesar y limpiar las muestras. Los ensayos con ácido fluorhídrico implicaron el uso de un aparato de teflón y un periodo de prueba ininterrumpido de 96 h.

25 Se realizaron dos ensayos con cada aleación en cada entorno. Los resultados dados en las Tablas 3 y 4 son valores promedio.

Tabla 3: Tasas de corrosión uniforme (mm/año)

Aleación	Solución									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A1	0,01	0,35	0,41	0,41	0,01	0,01	0,01	0,01	0,22	0,07
B	0,01	0,43	0,48	0,50	0,02	0,03	0,08	0,04	0,27	0,08
C	0,01	0,44	0,53	0,55	0,01	0,02	0,02	0,03	0,18	0,05
D	0,01	0,17	0,43	0,40	0,02	0,02	0,02	0,13	0,21	0,06
E	0,01	0,53	0,59	0,57	0,02	0,02	0,07	0,06	0,21	0,05
F	0,01	0,53	0,57	0,56	0,02	0,02	0,03	0,20	0,21	0,11
H	0,01	0,48	0,56	0,54	0,02	0,02	0,10	0,26	0,21	0,06
I	0,33	N/T	0,72	N/T	N/T	N/T	0,24	0,07	0,37	0,22
K	0,05	0,43	0,46	0,44	0,01	0,001	0,06	0,02	0,33	0,10
C-4	0,42	0,57	0,57	0,55	0,07	0,63	0,46	0,71	0,31	0,25
C-22	0,44	0,98	0,98	0,90	0,09	0,40	0,56	0,89	0,31	0,13
C-276	0,31	0,46	0,54	0,55	0,06	0,26	0,16	0,05	0,33	0,55
C-2000	<0,01	0,65	0,70	0,69	0,01	0,02	0,07	0,07	0,22	0,12

1 = 5% HCl a 66°C, 2 = 10% HCl a 66°C, 3 = 15% HCl a 66°C, 4 = 20% HCl a 66°C, 5 = 30% H₂SO₄ a 79°C, 6 = 50% H₂SO₄ a 79°C, 7 = 70% H₂SO₄ a 79°C, 8 = 90% H₂SO₄ a 79°C, 9 = 1% HF (líquido) a 79°C, 10 = 1% HF (vapor) a 79°C, N/T = No ensayado

Tabla 4: Resultados del ensayo de corrosión en grietas en cloruro férrico acidificado al 6%

Aleación	Tasa de corrosión (mpy) (80°C)	Tasa de corrosión (mpy) (100°C)
A1	0,01	0,04
B	0,01	0,02
C	0,03	0,04
D	0,02	0,04
E	0,01	0,03
F	0,02	0,04
H	0,02	0,05
K	0,02 (con grietas)	0,07 (con grietas)
C-22	<0,01 (con grietas)	0,61 (con grietas)
C-2000	<0,01 (con grietas)	0,26 (con grietas)

(con grietas) indica la aparición de ataques de grietas en al menos una de las dos muestras de ensayo

5 Dos de los entornos de ensayo más importantes utilizados en el trabajo experimental fueron ácido clorhídrico al 5% a 66°C y cloruro férrico acidificado al 6%, el primero debido a que el ácido clorhídrico diluido es un químico industrial comúnmente encontrado y el segundo porque el cloruro férrico acidificado proporciona una buena medida de resistencia al ataque localizado inducido por cloruro, una de las principales razones por las que los materiales de Ni-C-Mo se eligen para el servicio industrial.

10 Cabe señalar que las aleaciones experimentales dentro del rango de composición reivindicado son significativamente más resistentes al ácido clorhídrico al 5% a 66°C que C-4, C-22, C-276, aleación I (el material es similar en composición a C- 276, pero procesado de acuerdo con las reivindicaciones de esta invención) y aleación K (cuya composición y parámetros de procesamiento estaban fuera de las reivindicaciones). De hecho, solo la aleación C-2000 era igual a las aleaciones dentro del rango de composición reivindicado a este respecto. Sin embargo, la aleación C-2000 exhibió un ataque de grietas en cloruro férrico acidificado, mientras que las aleaciones dentro del rango reivindicado no lo hicieron.

15

REIVINDICACIONES

1. Método para producir aleaciones forjadas de níquel-cromo-molibdeno que tienen microestructuras de dos fases homogeneizadas que comprende:
 - 5 a. Obtener un lingote de aleación de níquel-cromo-molibdeno que contiene del 18,47 al 20,78% en peso de cromo y del 19,24 al 20,87% en peso de molibdeno, del 0,08 al 0,62% en peso de aluminio, y opcionalmente:
 - 10 menos del 0,76% en peso de manganeso,
 - menos del 2,10% en peso de hierro,
 - menos del 0,56% en peso de cobre,
 - 10 menos del 0,14% en peso de silicio,
 - hasta el 0,17% en peso de titanio,
 - menos del 0,013% en peso de carbono,
 - hasta el 4% en peso de tungsteno y níquel más impurezas hasta el 100%,
 - 15 b. Someter el lingote a un tratamiento de homogeneización a una temperatura entre 1.107°C (2.025°F) y 1.149°C (2.100°F), y
 - c. Procesar en caliente el lingote a una temperatura inicial entre 1.107°C (2.025°F) y 1.149°C (2.100°F).
- 20 2. Método según la reivindicación 1, donde el procesado en caliente comprende al menos uno de forjado en caliente y laminado en caliente.
3. Método según la reivindicación 1, donde el lingote de la aleación de níquel-cromo-molibdeno contiene tungsteno.
4. Método según la reivindicación 1, donde el lingote de la aleación de níquel-cromo-molibdeno tiene un contenido combinado de cromo y molibdeno que es superior al 37,87% en peso.
- 25 5. Método según la reivindicación 1, donde el lingote de la aleación de níquel-cromo-molibdeno contiene hasta un 4% en peso de tungsteno.
6. Método según la reivindicación 1, donde la temperatura del tratamiento de homogeneización está entre 1.107°C (2.025°F) y 1.135°C (2.075°F).
- 30 7. Método según la reivindicación 1, donde la temperatura del tratamiento de homogeneización es 1.121°C (2.050°F).
8. Método según la reivindicación 1, donde el tratamiento de homogeneización se lleva a cabo durante 24 horas.

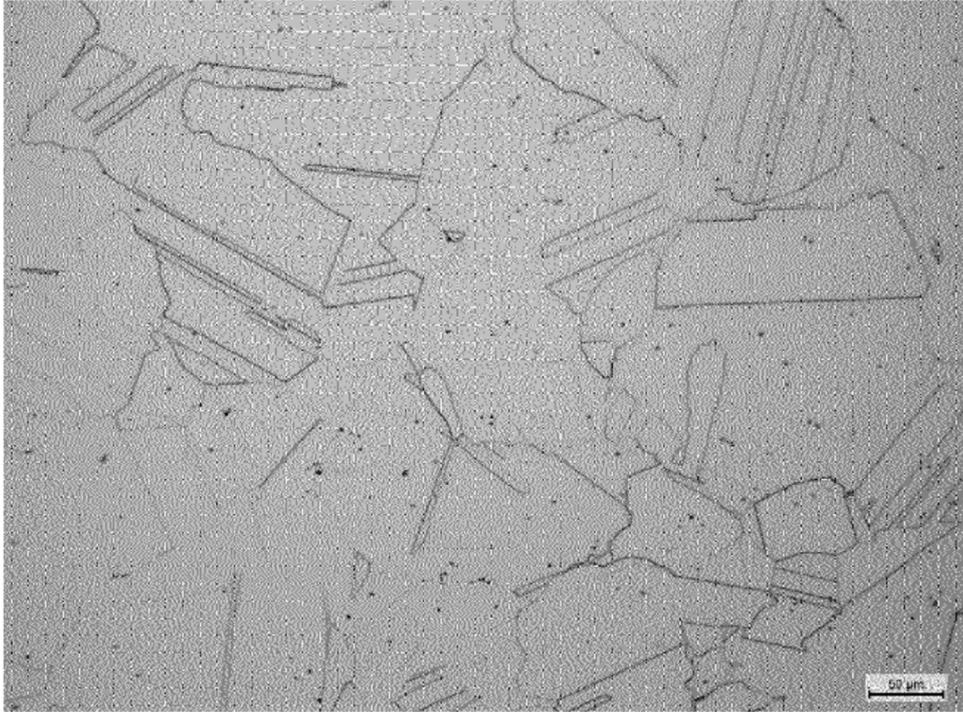
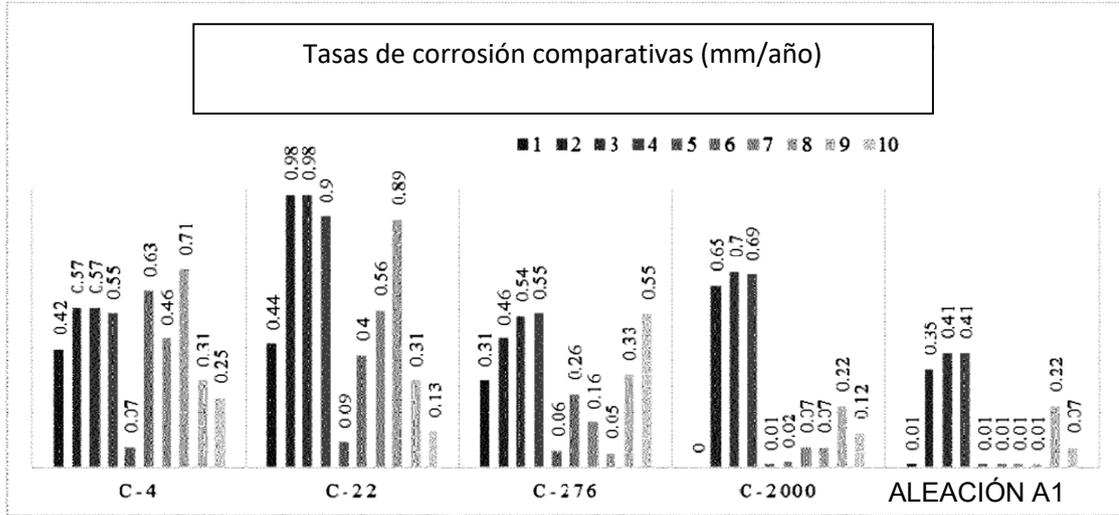


Figura 1: Placa Aleación A2, homogeneizada a 1.204°C (2.200°F), procesada en caliente a 2.150°F, recocida a 1.163°C (2.125°F)



Figura 2: Placa Aleación A2, homogeneizada a 1.121°C (2.050°F), procesada en caliente a 2.050°F, recocida a 1.163°C (2.125°F)

Figura 3 Resistencia a la corrosión de la aleación A1



Las tasas de corrosión corresponden a los siguientes medios y se muestran en orden numérico de izquierda a derecha para cada aleación:

- 1= 5% HCl a 66°C
- 2= 10% HCl a 66°C
- 3= 15% HCl a 66°C
- 4= 20% HCl a 66°C
- 5= 30% H₂SO₄ Cl a 79°C
- 6= 50% H₂SO₄ Cl a 79°C
- 7= 70% H₂SO₄ Cl a 79°C
- 8= 90% H₂SO₄ Cl a 79°C
- 9= 1% HF (líquido) a 79°C
- 10= 1% HF (vapor) a 79°C