

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 401**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

C22C 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2013 E 13005102 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 2746414**

54 Título: **Aleaciones Ni-Cr-Mo-Cu resistentes a ácidos y bases con contenidos críticos de cromo y cobre**

30 Prioridad:

19.12.2012 US 201213719369

26.04.2013 US 201313871405

16.10.2013 US 201314055126

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

21.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEODESHMUKH, VINAY P. y
CROOK, PAUL**

74 Agente/Representante:

BUENO FERRÁN, Ana María

ES 2 774 401 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

Aleaciones Ni-Cr-Mo-Cu resistentes a ácidos y bases con contenidos críticos de cromo y cobre

En general, esta invención se refiere a composiciones de aleaciones no ferrosas y, más específicamente, a aleaciones de níquel-cromo-molibdeno-cobre que proporcionan una combinación útil de resistencia a ácido sulfúrico al 70% a 93°C y de resistencia a hidróxido de sodio al 50% a 121°C.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En el campo de la gestión de residuos, existe una necesidad de materiales metálicos resistentes a los ácidos fuertes calientes y a las bases cáusticas fuertes calientes. Esto se debe a que tales productos químicos son utilizados para neutralizarse entre sí, resultando en compuestos más estables y menos peligrosos. De los ácidos utilizados en la industria, el sulfúrico es el más importante en términos de las cantidades producidas. De las bases cáusticas, el hidróxido de sodio (sosa cáustica) es el más comúnmente utilizado.

Ciertas aleaciones de níquel son muy resistentes al ácido sulfúrico fuerte y caliente. Otras son muy resistentes al hidróxido de sodio fuerte y caliente. Sin embargo, ninguna posee la resistencia adecuada a ambos productos químicos.

Típicamente, se emplean aleaciones de níquel con altos contenidos en aleación para resistir el ácido sulfúrico y otros ácidos fuertes, siendo las más resistentes las aleaciones de níquel-molibdeno y níquel-cromo-molibdeno.

Por otra parte, el níquel puro (UNS N02200/Alloy 200) o las aleaciones de níquel con bajo contenido en aleación son las más resistentes al hidróxido sódico. Cuando se requiere una mayor resistencia, se utilizan aleaciones de níquel-cobre y níquel-cromo. En particular, las aleaciones 400 (Ni-Cu, UNS N04400) y 600 (Ni-Cr, UNS N06600) tienen una buena resistencia a la corrosión en hidróxido de sodio.

Durante el descubrimiento de las aleaciones de esta invención, se utilizaron dos entornos clave, a saber, ácido sulfúrico al 70% en peso a 93°C (200°F) e hidróxido sódico al 50% en peso a 121°C (250°F). Es bien conocido que el ácido sulfúrico al 70% en peso es muy corrosivo para los materiales metálicos y esta es la concentración a la cual la resistencia de muchos materiales se debilita (incluyendo las aleaciones de níquel-cobre) como resultado de cambios en la reacción catódica (de reductor a oxidante). La concentración del 50% en peso para el hidróxido de sodio es la más ampliamente utilizada en la industria. Se empleó una temperatura más alta en el caso del hidróxido de sodio para aumentar el ataque interno (la principal forma de degradación de las aleaciones de níquel con este producto químico), aumentando así la precisión de las mediciones durante el posterior examen de la sección transversal y metalográfico.

En la Patente US 6.764.646, Crook et al. describen aleaciones de níquel-cromo-molibdeno-cobre resistentes al ácido sulfúrico y al ácido fosfórico en procesos en húmedo. Estas aleaciones requieren cobre en el rango del 1,6 al 2,9% en peso, por debajo de los niveles requeridos para resistencia al ácido sulfúrico al 70% a 93°C y al hidróxido de sodio al 50% a 121°C.

La Patente US 6.280.540, de Crook, describe aleaciones de níquel-cromo-molibdeno que contienen cobre que se han comercializado como aleación C-2000® y corresponden a UNS 06200. Éstas contienen niveles de molibdeno más altos y niveles de cromo más bajos que las aleaciones de esta invención y carecen de las características de corrosión mencionadas anteriormente.

La Patente US 6.623.869, de Nishiyama et al., describe aleaciones de níquel-cromo-cobre para aplicaciones de carburización catastrófica (*metal dusting*) a altas temperaturas cuyo contenido máximo en cobre es del 3% en peso. Éste está por debajo del rango requerido para la resistencia al ácido sulfúrico al 70% a 93°C y al hidróxido de sodio al 50% a 121°C. Publicaciones de solicitud de patente más recientes de EE.UU. (US 2008/0279716 y US 2010/0034690), de Nishiyama et al., describen otras aleaciones para metal dusting y carburización. Las aleaciones de la US 2008/0279716 difieren de las aleaciones de esta invención en que tienen una restricción de molibdeno de no más del 3%. Las aleaciones de la US 2010/0034690 están en una clase diferente, ya que están basadas en hierro en lugar de en níquel, con un contenido de molibdeno del 2,5% o inferior. La Solicitud de Patente Publicada US2011/0236252, de Ueyama et al., describe aleaciones de níquel-cromo-molibdeno-cobre resistentes a la reducción por los ácidos clorhídrico y sulfúrico. El rango dado en estas aleaciones para el cromo es del 20 al 30% y para el cobre del 2 al 5%; sin embargo, los ejemplos de aleaciones de la invención dados en esta patente contienen cromo hasta un 23% y cobre hasta un 3,06%, lo que está por

debajo de los niveles necesarios para la resistencia al ácido sulfúrico al 70% a 93°C y al hidróxido sódico al 50% a 121°C.

SUMARIO DE LA INVENCION

5 El objeto principal de esta invención es proporcionar aleaciones capaces de ser procesadas en productos forjados (láminas, placas, barras, etc.) que presenten una combinación útil y difícil de conseguir de una resistencia al ácido al ácido sulfúrico al 70% a 93°C (200°F) y una resistencia al hidróxido de sodio al 50% a 121°C (250°F). Sorprendentemente, estas propiedades altamente deseables se han conseguido utilizando una base de níquel, cromo entre un 30 y un 33% en peso, molibdeno entre un 5,0 y un 6,2% en peso y cobre entre un 3,5 y un 4,0% en peso. Para contenidos de cromo entre el 30 y el 33% en peso, el rango completo del cobre (3,5 a 4,0% en peso) proporciona estas propiedades altamente deseables.

15 Para permitir la eliminación de oxígeno y azufre durante el proceso de fusión, tales aleaciones típicamente contienen pequeñas cantidades de aluminio y manganeso (hasta aproximadamente un 0,4 y un 0,7% en peso respectivamente en las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno) y posiblemente trazas de magnesio y los elementos de tierras raras (hasta aproximadamente un 0,05% en peso). En nuestros experimentos, se encontró que contenidos de aluminio entre un 0,1 y un 0,4% en peso y contenidos de manganeso entre un 0,3 y un 0,7% en peso resultaron en aleaciones exitosas.

20 El hierro es la impureza más probable en estas aleaciones, debido a la contaminación de otras aleaciones de níquel fundidas en los mismos hornos, y máximos del 2,0 o 3,0% en peso son típicos de aquellas aleaciones de níquel-cromo-molibdeno que no requieren una adición de hierro. En nuestros experimentos, se encontró que contenidos de hierro de hasta un 1,5% en peso eran aceptables.

25 En estas aleaciones son posibles otras impurezas metálicas debido a la contaminación en los hornos y a las impurezas de los materiales de carga. Las aleaciones de esta invención deberían ser capaces de tolerar estas impurezas a los niveles habitualmente encontrados en las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno. Igualmente, las aleaciones de tan alto contenido en cromo no pueden ser fundidas al aire sin algo de nitrógeno. Así, es habitual en las aleaciones de alto contenido en cromo y níquel permitir hasta un máximo del 0,13% en peso de este elemento.

30 Con respecto al contenido en carbono, las aleaciones exitosas en nuestros experimentos contenían entre un 0,02 y un 0,10% en peso. Sorprendentemente, la aleación G, con un contenido de carbono del 0,002% en peso, no pudo procesarse en productos forjados. Por tanto, es preferente un rango de carbono del 0,02 al 0,10% en peso.

Con respecto al silicio, es preferente un rango del 0,1 al 0,8% en peso, debido al hecho de que niveles en cada extremo de este rango proporcionaron propiedades satisfactorias.

La estabilidad microestructural de estas aleaciones a temperaturas elevadas puede mejorarse fomentando la formación de carburos MC, que son muy estables.

35 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención se define en las reivindicaciones.

40 El descubrimiento del rango de composición definido anteriormente implicó el estudio de una amplia gama de composiciones basadas en de níquel con diferentes contenidos en cromo, molibdeno y cobre. Estas composiciones se muestran en la Tabla 1. A modo comparativo, las composiciones de las aleaciones comerciales utilizadas para resistir el ácido sulfúrico al 70% o el hidróxido de sodio al 50% se incluyen en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición de aleaciones experimentales y comerciales

Aleación	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe	Mn	Al	Si	C	Otros
A	Bal	27	7,8	6,0	1,1	0,3	0,2	0,1	0,03	
B	Bal	27	7,5	5,9	1,1	0,3	0,3	0,1	0,01	
C	Bal	28	7,3	3,1	1,1	0,3	0,3	0,1	0,01	
D	Bal	30	8,2	2,6	0,9	0,3	0,5	0,1	0,03	
E	Bal	29	6,6	4,7	0,9	0,4	0,1	0,3	0,01	
F	Bal	30	6,6	4,8	3,0	1,0	0,5	0,8	0,11	

ES 2 774 401 T3

G	Bal	29	6,6	4,8	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	0,002	
H	Bal	31	4,9	5,9	0,9	0,5	0,4	0,3	0,03	
I	Bal	31	5,2	4,5	1,2	0,4	0,4	0,3	0,04	
J	Bal	31	5,7	2,7	1,1	0,4	0,2	0,3	0,03	
K	Bal	31	5,0	10,0	1,0	0,4	0,4	0,3	0,03	
L	Bal	30	5,6	8,2	1,0	0,5	0,2	0,5	0,03	
M	Bal	31	8,9	2,5	1,0	0,5	0,2	0,4	0,03	
N	Bal	31	5,1	3,1	1,2	0,3	0,4	0,1	0,02	
O	Bal	33	5,6	4,5	1,0	0,4	0,2	0,3	0,03	
P	Bal	30	6,9	4,8	<0,05	0,4	0,3	0,4	0,03	
Q*	Bal	31	5,5	4,0	1,0	0,5	0,3	0,4	0,03	
R*	Bal	30	5,4	4,0	1,0	0,5	0,3	0,4	0,07	
S*	Bal	31	5,6	3,8	0,9	0,4	0,3	0,4	0,06	
200**	99,0 min (Ni+Co)	-	-	0,1	0,2	0,2	-	0,2	0,08	
400**	66,5 Ni +trazas Co	-	-	31,5	1,2	1,0	-	0,2	0,2	
600**	76,0	15,5	-	0,2	8,0	0,5	-	0,2	0,08	
C-4**	65,0	16,0	16,0	0,5 max	3,0 max	1,0 max	-	0,08 max	0,01 max	Ti 0,7 max
C-22**	56,0	22,0	13,0	0,5 max	3,0	0,5 max	-	0,08 max	0,01 max	W 3,0 V 0,35 max
C-276**	57,0	16,0	16,0	0,5 max	5,0	1,0 max	-	0,08 max	0,01 max	W 4,0 V 0,35 max
C-2000**	59,0	23,0	16,0	1,6	3,0 max	0,5 max	0,5 max	0,08 MAX	0,01 MAX	
G-30**	43,0	30,0	5,5	2,0	15,0	1,5 max	-	0,8 max	0,03 max	Co 5,0 max Nb 0,8 W 2,5 max
G-35**	58,0	33,2	8,1	0,3 max	2,0 max	0,5 max	0,4 max	0,6 max	0,05 max	W 0,6 max

* denota una aleación de esta invención; ** denota una composición nominal

Las aleaciones experimentales se obtuvieron por fusión por inducción al vacío (VIM), luego por re-fusión de escorias electrostática (ESR), en una cantidad en caliente de 13,6 kg. Se agregaron trazas de níquel-magnesio y/o de tierras raras a las cargas del horno VIM para ayudar a minimizar el contenido de azufre y oxígeno de las aleaciones experimentales. Los lingotes de ESR se homogeneizaron, se forjaron en caliente y se laminaron en caliente en láminas de 3,2 mm de espesor para el ensayo. Sorprendentemente, tres de las aleaciones (G, K y L) se agrietaron tan gravemente durante la forja que no pudieron ser laminadas en caliente en láminas para el ensayo. Aquellas aleaciones que se laminaron con éxito al espesor de ensayo requerido se sometieron a pruebas de recocido para determinar (por medios metalográficos) los tratamientos de recocido más adecuados. Quince minutos a temperaturas entre 1.121°C y 1.149°C, seguido de enfriamiento con agua, se determinaron como apropiados en todos los casos. Las aleaciones producidas comercialmente se ensayaron todas en la condición vendida por el fabricante, también denominada condición "mill annealed".

5
10

Se realizaron ensayos de corrosión en muestras que medían 25,4 x 25,4 x 3,2 mm. Antes del ensayo de corrosión, la superficie de todas las muestras se lijaron manualmente con papel de lija 120 para eliminar cualquier capa superficial y defecto que pudiera afectar a la resistencia a la corrosión. Los ensayos en ácido sulfúrico se llevaron a cabo en matraces de vidrio/sistemas condensadores. Los ensayos en hidróxido de sodio se llevaron a cabo en sistemas TEFLON, ya que el vidrio es atacado por el hidróxido de sodio. Se usó un tiempo de 96 horas para los ensayos con ácido sulfúrico, con interrupciones cada 24 horas para permitir el pesado de las muestras, mientras que se usó una duración de 720 horas para los ensayos con hidróxido de sodio. Se ensayaron dos muestras de cada aleación en cada entorno y se promediaron los resultados.

15
20

En ácido sulfúrico, la forma primaria de degradación es el ataque uniforme, por lo que se calcularon las tasas de corrosión promedio a partir de medidas de pérdida de peso. En hidróxido de sodio, la forma primaria de degradación es el ataque interno, que es un ataque uniforme o una forma más agresiva de ataque interno de

"desaleación". En general, la desaleación se refiere a la lixiviación de ciertos elementos (por ejemplo, molibdeno) de la aleación, a menudo también degradando las propiedades mecánicas. El ataque interno máximo solo se puede medir seccionando las muestras y estudiándolas metalográficamente. Los valores mostrados en la Tabla 2 representan la penetración interna máxima medida en la sección transversal de la aleación.

Para diferenciar entre tasas de ataque aceptables e inaceptables, se utilizó un criterio de aprobación/fallo de 0,45 mm/año (de ataque uniforme, en el caso del ácido sulfúrico y de máxima penetración interna en el caso del hidróxido de sodio). Las aleaciones que tienen tasas de corrosión de 0,45 mm/año o más se consideran inaceptables. La base de este criterio está relacionada con los diagramas de isocorrosión, que son utilizados por la industria para determinar si las aleaciones son aceptables o inaceptables a concentraciones y temperaturas específicas en diferentes productos químicos. Se ensayan varias muestras o probetas de la aleación a considerar y se traza la tasa de corrosión para cada una. Luego se ajustan a una línea los puntos de datos. En estos diagramas, a menudo tasas de corrosión entre 0,45 y 0,55 mm/año dan como resultado una línea de 0,5 mm/año para tener en cuenta variaciones aleatorias y sistemáticas. Para muchas aplicaciones, la técnica considera aceptable una tasa de corrosión inferior a 0,5 mm/año. Sin embargo, dado que las aleaciones con tasas de corrosión entre 0,45 y 0,55 mm/año podrían considerarse como con una tasa de corrosión de 0,5 mm/año, se concluye que las tasas de corrosión deben estar por debajo de 0,45 mm/año para ser aceptables, estableciéndose este requisito de rendimiento para las aleaciones de esta invención.

La Tabla 2 muestra que las aleaciones de la presente invención se corroen en ácido sulfúrico al 70%, a 93°C, a tasas lo suficientemente bajas como para ser útiles en la industria y presentan tasas de penetración interna que corresponden a mucho menos de 0,5 mm/año en hidróxido de sodio al 50% a 121°C. Curiosamente, a diferencia de las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno de alto contenido en molibdeno (C-4, C-22, C-276 y C-2000), ninguna de las aleaciones de esta invención exhibió una forma de ataque de corrosión. El rango de cobre requerido, de 3,1 a 6,0% en peso, y la condición de que si el cromo está por debajo del 30% en peso, entonces el cobre debe ser al menos un 4,7% en peso, se basan en los resultados de varias aleaciones, en particular A, B, C, E y N. Las relaciones entre el cromo y el cobre probablemente se deban a sus respectivas influencias en las películas protectoras en ácido sulfúrico al 70%. Es sabido que, por ejemplo, el cromo induce películas pasivas ricas en cromo sobre las superficies metálicas en ácidos oxidantes y que el cobre puede proporcionar protección al ácido sulfúrico concentrado mediante revestimiento de las superficies metálicas. Las aleaciones K y L, con mayores contenidos de cobre, no pudieron ser forjadas.

El rango de cromo se basa en los resultados de las aleaciones A y O (con contenidos del 27 y 33% en peso, respectivamente). El rango de molibdeno se basa en los resultados de las Aleaciones H y A (con contenidos del 4,9 y 7,8% en peso, respectivamente) y la sugerencia de la Patente US 6.764.646, que indica que contenidos de molibdeno por debajo del 4,9% en peso no proporcionan una resistencia suficiente a la corrosión general para las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno-cobre. Esto es importante para neutralizar los sistemas que contienen otros productos químicos.

Sorprendentemente, cuando se omiten el hierro, manganeso, aluminio, silicio y carbono (Aleación G), la aleación no se pudo forjar. Para determinar aún más la influencia del hierro, se fundió la aleación P sin adición deliberada de hierro. El hecho de que la aleación P se forjaba con éxito en caliente y se laminaba en caliente indica que la presencia de manganeso, aluminio, silicio y carbono es fundamental para el procesamiento exitoso de estas aleaciones. Además, la ausencia de hierro en la aleación P no fue perjudicial desde el punto de vista de la corrosión, ya que la aleación tenía un excelente rendimiento en ambos medios corrosivos.

Tabla 2: Resultados del ensayo de corrosión para aleaciones experimentales y comerciales

Aleación	Tasa de corrosión en H ₂ SO ₄ al 70% a 93°C en 96 h (mm/año)	Modo de ataque en NaOH al 50% a 121°C en 720 h	Penetración Interna Máxima en NaOH al 50% 121°C en 720 h (micras)	Comentarios
A	0,44	GC	10 [equiv, A 0,12 mm/año]	
B	0,32	GC	15 [equiv, A 0,18 mm/año]	
C	0,48	GC	15 [equiv, A 0,18 mm/año]	
D	0,64	GC	10 [equiv, A 0,12 mm/año]	
E	0,35	GC	11 [equiv, A 0,13 mm/año]	
F	0,30	GC	12 [equiv, A 0,15 mm/año]	
G	-	-	-	No pudo procesarse
H	0,34	GC	20 [equiv, A 0,24 mm/año]	
I	0,42	GC	8 [equiv, A 0,10 mm/año]	

ES 2 774 401 T3

J	1,09	GC	10 [equiv, A 0,12 mm/año]	
K	-	-	-	No pudo procesarse
L	-	-	-	No pudo procesarse
M	0,53	GC	17 [equiv, A 0,21 mm/año]	
N	0,42	GC	15 [equiv, A 0,18 mm/año]	
O	0,40	GC	8 [equiv, A 0,10 mm/año]	
P	0,40	GC	13 [equiv, A 0,16 mm/año]	
Q*	0,39	GC	10 [equiv, A 0,12 mm/año]	
R*	0,41	GC	10 [equiv, A 0,12 mm/año]	
S*	0,30	GC	11 [equiv, A 0,13 mm/año]	
200	2,60	GC	13 [equiv, A 0,16 mm/año]	
400	2,03	GC	14 [equiv, A 0,17 mm/año]	
600	7,20	GC	13 [equiv, A 0,16 mm/año]	
C-4	0,94	Desaleación	69 [equiv, A 0,84 mm/año]	
C-22	0,94	Desaleación	64 [equiv, A 0,78 mm/año]	
C-276	0,50	Desaleación	58 [equiv, A 0,71 mm/año]	
C-2000	0,37	Desaleación	38 [equiv, A 0,46 mm/año]	
G-30	0,98	GC	8 [equiv, A 0,10 mm/año]	
G-35	9,13	GC	8 [equiv, A 0,10 mm/año]	
* denota una aleación de esta invención GC - Corrosión general				

- Las observaciones con respecto a los efectos de los elementos de la aleación son las siguientes: el cromo (Cr) es un elemento de aleación primario, conocido por mejorar el rendimiento de las aleaciones de níquel en ácidos oxidantes. Cuando se combina con molibdeno y cobre (aplicándose relaciones especiales), se ha demostrado que proporciona una resistencia a la corrosión deseada tanto en ácido sulfúrico al 70% como en hidróxido
- 5 sódico al 50% en un rango del 30 al 33% en peso.

El molibdeno (Mo) también es un elemento de aleación primario, conocido por mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de níquel en ácidos reductores. En el intervalo del 5,0 al 6,2% en peso, contribuye al rendimiento excepcional de las aleaciones de esta invención en ácido sulfúrico al 70% y en hidróxido de sodio al 50%.

- 10 El cobre (Cu), entre un 3,5% en peso y un 4,0% en peso, y en combinación con los niveles de cromo y molibdeno mencionados anteriormente, produce aleaciones con una resistencia inusual e inesperada a los ácidos y bases, en la forma de ácido sulfúrico al 70% 93°C e hidróxido de sodio al 50% a 121°C.

El hierro (Fe) es una impureza común en las aleaciones de níquel. Se ha encontrado que contenidos de hierro de hasta el 1,5% en peso son aceptables en las aleaciones de esta invención.

- 15 El manganeso (Mn) se usa para minimizar el azufre en estas aleaciones y se ha encontrado que contenidos entre el 0,3 y el 0,7% en peso dan como resultado aleaciones exitosas (desde el punto de vista del procesamiento y el rendimiento).

El aluminio (Al) se usa para minimizar el oxígeno en tales aleaciones y se ha encontrado que contenidos entre el 0,1 y el 0,4% en peso dan como resultado aleaciones exitosas.

- 20 El silicio (Si) normalmente no es necesario en las aleaciones de níquel resistentes a la corrosión, pero es introducido durante la descarburation con argón-oxígeno (para aquellas aleaciones fundidas en aire). Se ha encontrado que una pequeña cantidad de silicio (en el intervalo del 0,1 al 0,6% en peso) era esencial en las aleaciones de esta invención, para asegurar el forjado.

- 25 Igualmente, el carbono (C) normalmente no es necesario en las aleaciones de níquel resistentes a la corrosión, pero es introducido durante la fusión por arco de carbono (para aquellas aleaciones fundidas en aire). Se ha encontrado que una pequeña cantidad de carbono (en el intervalo del 0,02 al 0,10% en peso) era esencial en las aleaciones de esta invención, para asegurar el forjado.

A menudo en estas aleaciones se incluyen trazas de magnesio (Mg) y/o de elementos de tierras raras para el control de elementos no deseados, por ejemplo azufre y oxígeno. Así, es preferente el intervalo usual de hasta el 0,05% en peso para cada uno de estos elementos en las aleaciones de esta invención.

5 El nitrógeno (N) es fácilmente absorbido por las aleaciones de alto contenido en cromo, níquel en el estado fundido y es habitual permitir un máximo del 0,13% en peso de este elemento en este tipo de aleaciones.

Otras impurezas que pueden estar presentes en tales aleaciones, debido a la contaminación de los revestimientos de hornos previamente utilizados o dentro de los materiales de carga crudos, incluyen cobalto, tungsteno, azufre, fósforo, oxígeno y calcio.

10 Si se desea una estabilidad microestructural mejorada a temperaturas elevadas (como la que se puede experimentar durante la soldadura o durante aplicaciones a temperaturas elevadas), se pueden usar deliberadamente pequeñas adiciones de elementos que fomenten la formación de carburos CM. Tales elementos incluyen titanio, niobio (columbio), hafnio y tantalio. Los carburos MC son mucho más estables que los carburos M_7C_3 , M_6C y $M_{23}C_6$ que normalmente existen en las aleaciones de níquel que contienen cromo y molibdeno. De hecho, debería ser posible controlar los niveles de estos elementos formadores de MC para
15 inmovilizar tanto carbono como se considere adecuado con el fin de controlar el nivel de precipitación de carburo en los límites de grano. De hecho, el nivel de formador de MC podría afinarse durante el proceso de fusión, dependiendo de la medida en tiempo real del contenido en carbono.

20 Si la aleación se va a utilizar para resistir la corrosión acuosa, el nivel de formador de MC podría coincidir con el nivel de carbono para evitar una precipitación apreciable de carburo en el límite de grano (la denominada estructura "estabilizada").

25 Sin embargo, existen dos potenciales problemas. Primero, es probable que el nitrógeno compita con el carbono, dando como resultado nitruros o carbonitruros del mismo formador activo (por ejemplo titanio), que, por tanto, debería estar presente en un nivel más alto (esto puede calcularse en función de la medida en tiempo real del contenido en nitrógeno). El segundo es la formación no intencionada de fases gamma-prima (con titanio) o gamma-prima-prima (con niobio); sin embargo, debería ser posible ajustar el enfriamiento y las secuencias de procesamiento subsiguientes para asegurar que estos elementos estén inmovilizados en forma de carburos, nitruros o carbonitruros.

30 Ignorar el efecto del nitrógeno y usar titanio, por ejemplo, para inmovilizar todo el carbono en forma de carburos MC requeriría paridad atómica. Dado que el peso atómico del titanio es aproximadamente cuatro veces el del carbono (47,9 versus 12,0), esto se reflejaría en los porcentajes en peso de los dos elementos. Por tanto, las versiones estabilizadas de estas aleaciones para aplicaciones de corrosión acuosa podrían contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,20% en peso de titanio. Aquellas aplicaciones a altas temperaturas pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,15% en peso de titanio para permitir un nivel controlado de precipitación secundaria en el límite de grano con el fin de mejorar la resistencia a la fluencia. Con nitrógeno a un nivel de
35 impurezas del 0,035% en peso, por ejemplo, sería necesario un 0,12% en peso de titanio adicional para inmovilizar este elemento (ya que el peso atómico del nitrógeno es 14,0). Así, con un contenido en carbono del 0,05% en peso, se requeriría un 0,32% en peso de titanio para aplicaciones de corrosión acuosa y se requeriría un 0,27% en peso de titanio para aplicaciones a altas temperaturas. En consecuencia, con un nivel de carbono del 0,11% en peso y un nivel de impurezas de nitrógeno del 0,035% en peso, se requeriría un 0,56% en peso
40 de titanio para aplicaciones de corrosión acuosa.

Los pesos atómicos del niobio, hafnio y tántalo son 92,9, 178,5 y 181,0, respectivamente. Por tanto, el contenido en niobio requerido para obtener los mismos beneficios es aproximadamente el doble que el del titanio. El contenido en hafnio o tántalo requerido para obtener los mismos beneficios es aproximadamente cuatro veces mayor que el de titanio.

45 En consecuencia, las versiones estabilizadas con niobio de estas aleaciones para aplicaciones de corrosión acuosa pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,40% en peso de niobio (si la aleación no contiene nitrógeno) y un 0,64% en peso de niobio, si el nivel de impurezas de nitrógeno es del 0,035% en peso. Con un nivel de carbono del 0,11% en peso y un nivel de impurezas de nitrógeno del 0,035% en peso, se requeriría un 1,12% en peso de niobio para aplicaciones de corrosión acuosa. Las aleaciones para aplicaciones a altas
50 temperaturas, en ausencia de impurezas de nitrógeno, pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,30% en peso de niobio.

Igualmente, las versiones estabilizadas con hafnio de estas aleaciones para aplicaciones de corrosión acuosa pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,80% en peso de hafnio (si la aleación no contiene

5 nítrgeno) y un 1,28% en peso de hafnio, si el nivel de impurezas de nítrgeno es del 0,035% en peso. Con un nivel de carbono del 0,11% en peso y un nivel de impurezas de nítrgeno del 0,035% en peso, se requeriría un 2,24% en peso de hafnio para aplicaciones de corrosión acuosa. Las aleaciones para aplicaciones a altas temperaturas, en ausencia de impurezas de nítrgeno, pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,60% en peso de hafnio.

10 Del mismo modo, las versiones estabilizadas con tantalio de estas aleaciones para aplicaciones de corrosión acuosa pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,80% en peso de tantalio (si la aleación no contiene nítrgeno) y un 1,28% en peso de tantalio, si el nivel de impurezas de nítrgeno es del 0,035% en peso. Con un nivel de carbono del 0,11% en peso y un nivel de impurezas de nítrgeno del 0,035% en peso, se requeriría un 2,24% en peso de tantalio para aplicaciones de corrosión acuosa. Las aleaciones para aplicaciones a altas temperaturas, en ausencia de impurezas de nítrgeno, pueden contener un 0,05% en peso de carbono y un 0,60% en peso de tantalio.

15 La técnica anterior relativa a otras aleaciones de níquel con alto contenido en cromo (Patente US 6.740.291, Crook) indica que, en este tipo de aleaciones, pueden ser tolerables niveles de impurezas de cobalto y tungsteno en niveles de hasta un 5% en peso y un 0,65% en peso, respectivamente. Los niveles aceptables de impurezas para el azufre (hasta un 0,015% en peso), el fósforo (hasta un 0,03% en peso), el oxígeno (hasta un 0,05% en peso) y el calcio (hasta un 0,05% en peso) son definidas en la patente US 6.740.291. Estos límites de impurezas se consideran apropiados para las aleaciones de esta invención.

20 Aunque las muestras ensayadas estaban en forma de láminas forjadas, las aleaciones deberían presentar propiedades comparables en otras formas forjadas, como placas, barras, tubos y alambres, y en formas de metalurgia de fundición y polvo. Además, las aleaciones de esta invención no se limitan a aplicaciones que implican la neutralización de ácidos y álcalis. De hecho, podrían tener aplicaciones mucho más amplias en la industria de procesos químicos y, dado su alto contenido de cromo y la presencia de cobre, deberían ser útiles para resistir la formación de polvo metálico.

25 Dado el deseo de maximizar la resistencia a la corrosión de estas aleaciones, al tiempo que se optimiza su estabilidad microestructural (de ahí la facilidad del procesamiento de forjado), se anticipa que la aleación ideal comprendería un 31% en peso de cromo, un 5,6% en peso de molibdeno, un 3,8% en peso de cobre, un 1,0% en peso de hierro, un 0,5% en peso de manganeso, un 0,3% en peso de aluminio, un 0,4% en peso de silicio y de un 0,03 a un 0,07% en peso de carbono, con un balance de níquel, nítrgeno, impurezas y trazas de
 30 magnesio y tierras raras (si se usan para controlar el azufre y el oxígeno). De hecho, dos aleaciones, Q y R, con esta composición nominal preferente se han fundido, forjado en caliente y laminado en chapa con éxito. Como se observa en la Tabla 2, ambas aleaciones Q y R presentaban una excelente resistencia a la corrosión en los medios corrosivos seleccionados. Además, con este objetivo de composición nominal, una producción térmica a escala (13.608 kg.) de la aleación S se ha fundido y laminado con éxito, lo que confirma que la
 35 aleación tiene una excelente conformabilidad. Esta aleación también tiene propiedades deseables de corrosión en ácido sulfúrico al 70% a 93°C y en hidróxido de sodio al 50% a 121°C. Un rango correspondiente (típico de la práctica de fundición) sería de un 30 a un 33% en peso de cromo, de un 5,0 a un 6,2% en peso de molibdeno, de un 3,5 a un 4,0% en peso de cobre, hasta un 1,5% en peso de hierro, de un 0,3 a un 0,7% en peso de manganeso, de un 0,1 a un 0,4% en peso de aluminio, de un 0,1 a un 0,6% en peso de silicio y de un 0,02 a
 40 un 0,10% en peso de carbono, con un balance de níquel, nítrgeno, impurezas y trazas de magnesio y tierras raras (si se usa para el control del azufre y el oxígeno).

REIVINDICACIONES

1. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre resistente al ácido sulfúrico, con una tasa de corrosión inferior a 0,45 mm/año en ácido sulfúrico al 70% a 93°C durante 96 horas y resistente al hidróxido de sodio, con un ataque interno máximo correspondiente a la tasa de corrosión inferior a 0,45 mm/año en hidróxido de sodio al 50% a 121°C durante 720 horas, consistente en:
 - 5 30 al 33% en peso de cromo
 - 5,0 al 6,2 en peso de molibdeno
 - 3,5 al 4,0% en peso de cobre
 - hasta un 1,5% en peso de hierro
 - 10 0,3 al 0,7% en peso de manganeso
 - 0,1 al 0,4% en peso de aluminio
 - 0,1 al 0,6% en peso de silicio
 - 0,02 al 0,10% en peso de carbono
 - hasta un 0,13% en peso de nitrógeno
 - 15 hasta un 0,05% en peso de magnesio
 - hasta un 0,05% en peso de elementos de tierras raras
 - hasta un 0,015% en peso de azufre
 - hasta un 0,03% en peso de fósforo
 - hasta un 0,05% en peso de oxígeno
 - 20 hasta un 0,05% en peso de calcio y,
 - como elementos opcionales:
 - hasta un 0,56% en peso de titanio
 - hasta un 1,12% en peso de niobio
 - hasta un 2,24% en peso de tantalio
 - 25 hasta un 2,24% en peso de hafnio
 - hasta un 5,0% en peso de cobalto
 - hasta un 0,65% en peso de tungsteno
 - con un balance de níquel e impurezas.
2. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, donde las aleaciones están en formas forjadas seleccionadas del grupo consistente en láminas, placas, barras, alambres, tubos, tuberías y piezas forjadas.
3. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, donde la aleación está en forma fundida.
4. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, donde la aleación está en forma de polvo de metalurgia.
5. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, consistente en:
 - 31% en peso de cromo
 - 5,6% en peso de molibdeno
 - 3,8% en peso de cobre
 - 1,0% en peso de hierro
 - 40 0,5% en peso de manganeso
 - 0,4% en peso de silicio
 - 0,3% en peso de aluminio
 - del 0,03 al 0,07% en peso de carbono
 - 45 con un balance de níquel e impurezas.
6. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, donde la aleación contiene al menos un formador de carburo MC seleccionado del grupo consistente en titanio, niobio, tantalio y hafnio.
7. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, donde la aleación contiene del 0,20 al 0,56% en peso de titanio.
8. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, donde la aleación contiene del 0,30 al 1,12% en peso de niobio.
9. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, donde la aleación contiene del 0,60 al 2,24% en peso de tantalio.

10. Aleación de níquel-cromo-molibdeno-cobre según la reivindicación 1, donde la aleación contiene del 0,60 al 2,24% en peso de hafnio.