

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 676**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| B22F 3/15 | (2006.01) |
| C22C 33/02 | (2006.01) |
| C22C 38/40 | (2006.01) |
| C22C 38/00 | (2006.01) |
| C22C 38/02 | (2006.01) |
| C22C 38/04 | (2006.01) |
| C22C 38/42 | (2006.01) |
| C22C 38/44 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2014 PCT/EP2014/079254**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15097253**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2014 E 14821196 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3086895**

54 Título: **Aleación de acero dúplex resistente a la corrosión, objetos hechos con el mismo y método para hacer la aleación**

30 Prioridad:

27.12.2013 EP 13199698

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

03.12.2020

73 Titular/es:

**SANDVIK INTELLECTUAL PROPERTY AB
(100.0%)
811 81 Sandviken, SE**

72 Inventor/es:

**LARSSON, LINN;
GULLBERG, DANIEL;
KIVISÄKK, ULF;
ÖSTLUND, MARTIN y
SCHEERDER, ALEXANDER ALEIDA ANTONIUS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 797 676 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 acero dúplex resistente a la corrosión, objetos hechos con el mismo y método para hacer la aleación

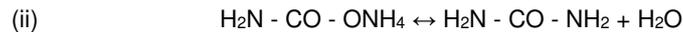
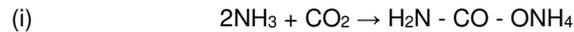
Campo de la invención

5 La invención se refiere a aleaciones de acero dúplex (acero austenítico ferrítico) resistentes a la corrosión. Particularmente, la invención se refiere a objetos hechos de dicha aleación, y a un proceso para producir dicha aleación. Además, la invención se refiere a una planta de urea que comprende componentes hechos de dicha aleación, y a un método para modificar una planta de urea existente.

Antecedentes de la invención

10 El acero inoxidable dúplex se refiere a una aleación de acero austenítico ferrítico. Tales aceros tienen una microestructura que comprende fases ferríticas y austeníticas. La aleación de acero dúplex, a la que se refiere la invención, se caracteriza por un alto contenido de Cr y N y un bajo contenido de Ni. Las referencias de antecedentes a este respecto incluyen los documentos WO 95/00674 y US 7,347,903. Los aceros dúplex descritos en esos documentos son altamente resistentes a la corrosión y, por lo tanto, pueden usarse, por ejemplo, en el entorno altamente corrosivo de una planta de fabricación de urea.

15 la urea (NH₂CONH₂) puede producirse a partir de amoníaco y dióxido de carbono a temperatura elevada (normalmente entre 150 °C y 250 °C) y presión (normalmente entre 12 y 40 MPa) en la sección de síntesis de urea de una planta de urea. En esta síntesis, pueden considerarse que tienen lugar dos etapas de reacción consecutivas. En la primera etapa, se forma carbamato de amonio, y en la siguiente etapa, este carbamato de amonio se deshidrata para proporcionar urea. la primera etapa (i) es exotérmica, y la segunda etapa puede representarse como una reacción en balance endotérmica:



25 En una planta de producción de urea típica, las reacciones anteriores se llevan a cabo en una sección de síntesis de urea para dar como resultado una solución acuosa que comprende urea. En una o más secciones de concentración posteriores, esta solución se concentra para producir finalmente urea en forma de una masa fundida en lugar de una solución. Esta masa fundida se somete adicionalmente a una o más etapas de acabado, tales como compresión, granulación, peletización o compactación.

30 Un proceso de uso frecuente para la preparación de urea según un proceso de evaporación de arrastre con vapor es el proceso de evaporación de arrastre con vapor de dióxido de carbono, como por ejemplo se describe en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A27, 1996, pp 333-350. En este proceso, la sección de síntesis es seguida por una o más secciones de recuperación. La sección de síntesis comprende un reactor, un evaporador de arrastre con vapor, un condensador y, preferiblemente pero no necesariamente, un depurador en donde la presión de funcionamiento está entre 12 y 18 MPa, tal como entre 13 y 16 MPa. En la sección de síntesis, la solución de urea que sale del reactor de urea se alimenta a un evaporador de arrastre con vaporen donde se separa una gran cantidad de amoníaco no convertido y dióxido de carbono de la solución acuosa de urea.

40 Tal evaporador de arrastre con vapor puede ser un intercambiador de calor de carcasa y tubo en donde la solución de urea se alimenta a la parte superior en el lado del tubo y se agrega una alimentación de dióxido de carbono, para usar en la síntesis de urea, a la parte inferior del evaporador de arrastre con vapor. En el lado de la carcasa, se agrega vapor para calentar la solución. La solución de urea sale del intercambiador de calor en la parte inferior, mientras que la fase de vapor abandona el evaporador de arrastre con vaporen la parte superior. El vapor que sale de dicho evaporador de arrastre con vapor contiene amoníaco, dióxido de carbono, gases inertes y una pequeña cantidad de agua.

45 Dicho vapor se condensa en un intercambiador de calor de tipo película descendente o en un tipo de condensador sumergido que puede ser de tipo horizontal o vertical. Un intercambiador de calor sumergido de tipo horizontal se describe en Enciclopedia de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A27, 1996, pp 333-350. La solución formada, que contiene amoníaco condensado, dióxido de carbono, agua y urea, se recircula junto con el amoníaco no condensado, dióxido de carbono y vapor inerte.

50 Las condiciones de procesamiento son altamente corrosivas, particularmente debido a la solución de carbamato caliente. En el pasado, esto presentaba un problema en el sentido de que el equipo de fabricación de urea, a pesar de estar hecho de acero inoxidable, se corroería y sería propenso a un reemplazo temprano.

Esto se ha resuelto, particularmente haciendo que el equipo, es decir, las partes relevantes del mismo estén sujetas a las condiciones corrosivas mencionadas, a partir de un acero dúplex descrito en el documento WO 95/00674 (también conocido por la marca registrada de Safurex®). Sin embargo, aunque lo anterior refleja un avance importante en la producción de urea, existe un problema particular en el evaporador de arrastre con vapor. Un evaporador de

5 arrastre con vapor de carbamato típico comprende una pluralidad (varios miles) de tubos. A través de los tubos, una película líquida corre hacia abajo mientras que el gas (normalmente CO₂) corre hacia arriba. Generalmente, se toman medidas para garantizar que todos los tubos tengan la misma carga de líquido a fin de tener un flujo del líquido a la misma velocidad. Para, si el líquido no fluye a través de todos los tubos a la misma velocidad, se reduce la eficiencia del evaporador de arrastre con vapor. Estas medidas comprenden un distribuidor de líquido, generalmente en forma de un cilindro con pequeños agujeros en el mismo.

10 Se ha experimentado que los distribuidores de líquidos necesitan un reemplazo relativamente frecuente. Particularmente, el tamaño y la forma de los agujeros cambian con el tiempo, aparentemente como resultado de la corrosión, a pesar de que los distribuidores de líquido están hechos de acero dúplex resistente a la corrosión como se mencionó anteriormente. Por lo tanto, los distribuidores afectados dan como resultado un rendimiento de líquido diferente en el evaporador de arrastre con vapor, como resultado de lo cual la carga igual deseada de los tubos del evaporador de arrastre con vapores menos eficiente.

Por lo tanto, se desea en la técnica proporcionar un material resistente a la corrosión que proporcione a los distribuidores de líquido en el evaporador de arrastre con vapor una mejor resistencia a la corrosión.

15 **Sumario de la invención**

Para abordar uno o más de los deseos anteriores, la presente invención, en un aspecto, proporciona una aleación de acero ferrítico-austenítico,

cuya composición elemental comprende, en porcentajes en peso:

| | |
|----|-----------------|
| C | hasta 0,05; |
| Si | 0 - 0,8; |
| Mn | 0 - 4,0; |
| Cr | más de 29 - 35; |
| Ni | 3,0 - 10; |
| Mo | 0 - 4,0; |
| N | 0,30 - 0,55; |
| Cu | 0 - 0,8; |
| W | 0 - 3,0; |
| S | 0 - 0,03; |
| Ce | 0 - 0,2; |

siendo el balance Fe e impurezas inevitables;

20 en donde el espaciamiento de austenita, según lo determinado por DNV-RP-F112, Sección 7, usando la preparación de muestra según ASTM E 3-01, es menor que 20 µm, tal como menor que 15 µm, tal como en el intervalo de 8 - 15 µm en una muestra; y en donde la relación promedio de longitud/anchura de la fase austenita más grande seleccionada de la relación promedio de longitud/anchura de la fase austenita determinada en tres secciones transversales de una muestra según sea necesario, las secciones transversales tomadas en tres planos perpendiculares de una muestra son menores que 5, tal como menor que 3, tal como menor que 2;

La relación promedio de longitud/anchura de la fase austenita se determina mediante el siguiente procedimiento:

- i). preparar las superficies transversales de la muestra;
- ii) pulir las superficies usando pasta de diamante en un disco giratorio con un tamaño de partícula de primeros 6 µm y posteriormente 3 µm para crear una superficie pulida;
- 30 iii) grabar las superficies usando el agente de Murakami durante hasta 30 segundos a 20 °C, coloreando así la fase ferrita, siendo proporcionado el agente preparando una solución saturada mezclando 30 g de hidróxido de potasio y 30 g de K₃Fe(CN)₆ en 100 ml de H₂O, y permitir que la solución se enfríe a temperatura entorno antes de su uso;
- iv. observar las superficies de corte transversal en condiciones grabadas bajo un microscopio óptico con un aumento seleccionado de tal manera que los límites de fase sean distinguibles;
- 35 v. proyectar una cuadrícula cruzada sobre la imagen, en donde la cuadrícula tiene una distancia de cuadrícula adaptada para observar los límites de la fase austenita-ferrita;
- vi. seleccionar aleatoriamente al menos diez cruces de cuadrícula en la cuadrícula de modo que los cruces de cuadrícula se puedan identificar como en la fase austenita;

vii. determinar, en cada uno de los diez cruces de la cuadrícula, la relación longitud/anchura de la fase austenita midiendo la longitud y el anchura de la fase austenita, en donde la longitud es la distancia ininterrumpida más larga cuando se dibuja una línea recta entre dos puntos en el límite de la fase, el límite de fase es la transición de una fase austenítica a la fase ferrita; y en donde el anchura se define como la distancia ininterrumpida más larga medida perpendicular a la longitud en la misma fase;

viii. calcular la relación promedio de longitud/anchura de la fase austenita como el promedio numérico de las relaciones longitud/anchura de la fase austenita de las diez relaciones medidas longitud/anchura de la fase austenita

En una realización de la presente invención, la muestra en donde se realiza la medición tiene al menos una dimensión, tal como longitud, anchura o altura, superior a 5 mm.

10 En otro aspecto, la divulgación presenta un objeto formado que puede obtenerse sometiendo un polvo de aleación ferrítica-austenítica a prensado isostático en caliente, en donde el polvo de aleación ferrítica-austenítica comprende, en porcentajes en peso:

| | |
|----|-----------------|
| C | hasta 0,05; |
| Si | 0 - 0,8; |
| Mn | 0 - 4,0; |
| Cr | más de 29 - 35; |
| Ni | 3,0 - 10; |
| Mo | 0 - 4,0; |
| N | 0,30 - 0,55; |
| Cu | 0 - 0,8; |
| W | 0 - 3,0; |
| S | 0 - 0,03; |
| Ce | 0 - 0,2; |

siendo el balance es Fe e impurezas inevitables.

15 En otro aspecto más, la divulgación se refiere al uso de una aleación ferrítica-austenítica como se definió anteriormente o en adelante como un material de construcción para un componente para una planta de fabricación de urea, en donde el componente está destinado a estar en contacto con una solución de carbamato, y en donde los componentes comprenden una o más superficies mecanizadas o perforadas.

En otro aspecto adicional, la divulgación proporciona un método de fabricación de un objeto de una aleación ferrítica-austenítica resistente a la corrosión, el método comprende las etapas de:

20 a. fundir una aleación ferrítica-austenítica que comprende, en porcentajes en peso:

| | |
|----|-----------------|
| C | hasta 0,05; |
| Si | 0 - 0,8; |
| Mn | 0 - 4,0; |
| Cr | más de 29 - 35; |
| Ni | 3,0 - 10; |
| Mo | 0 - 4,0; |
| N | 0,30 - 0,55; |
| Cu | 0 - 0,8; |
| W | 0 - 3,0; |
| S | 0 - 0,03; |
| Ce | 0 - 0,2; |

siendo el balance Fe e impurezas inevitables;

b. atomizar la masa fundida para producir un polvo con un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 100-150 μm y un tamaño máximo de partícula de aproximadamente 500 μm ;

c. proporcionar un molde que define la forma del objeto a producir;

d. llenar al menos una porción del molde con el polvo;

e. someter dicho molde, como se llena bajo d., a prensado isostático en caliente (de sus siglas en inglés, HIP) a una temperatura predeterminada, una presión predeterminada y durante un tiempo predeterminado para que las partículas de dicho polvo se unan metalúrgicamente entre sí para producir el objeto.

5 En un aspecto adicional, la invención se refiere a un distribuidor de líquido para un evaporador de arrastre con vapor de carbamato en una planta de fabricación de urea, siendo el distribuidor de líquido un objeto como se describió anteriormente.

10 En otro aspecto, la divulgación se refiere a una planta para la producción de urea, comprendiendo dicha planta una sección de síntesis de urea a alta presión que comprende un reactor, un evaporador de arrastre con vapor y un condensador, en donde el separador comprende distribuidores de líquido como se describió anteriormente.

En otro aspecto adicional, la divulgación proporciona un método para modificar una planta existente para la producción de urea, dicha planta comprende un evaporador de arrastre con vapor que tiene tubos y distribuidores líquidos hechos de una aleación ferrítica-austenítica resistente a la corrosión que comprende, en porcentajes en peso:

| | |
|----|-----------------|
| C | hasta 0,05; |
| Si | 0 - 0,8; |
| Mn | 0 - 4,0; |
| Cr | más de 29 - 35; |
| Ni | 3,0 - 10; |
| Mo | 0 - 4,0; |
| N | 0,30 - 0,55; |
| Cu | 0 - 0,8; |
| W | 0 - 3,0; |
| S | 0 - 0,03; |
| Ce | 0 - 0,2; |

15 siendo el balance es Fe e impurezas inevitables; comprendiendo el método reemplazar los distribuidores líquidos por distribuidores líquidos como se describe anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 a la figura 5 son imágenes microscópicas de especies de ensayo a las que se hace referencia en el ejemplo 1.

La figura 6 es un dibujo esquemático que indica las secciones transversales aplicadas en los ejemplos 2 y 3.

20 La figura 7 presenta imágenes microscópicas de secciones transversales de muestras sometidas al ensayo de corrosión según el ejemplo 2.

Descripción detallada de la invención

25 En un sentido amplio, la invención se basa en la percepción juiciosa de que la corrosión que todavía se produce en los distribuidores de líquido en un evaporador de arrastre con vapor de urea, se ve afectada por el ataque final de corte transversal. Esto se refiere a la corrosión que tiene lugar en una superficie creada al hacer un corte transversal. Este tipo de corrosión es diferente de otros tipos de corrosión, tal como la corrosión por fatiga (fatiga mecánica en un entorno químico), grietas por corrosión bajo tensión de cloruro, corrosión por erosión (abrasión de partículas en el entorno químico), corrosión por grietas o corrosión por picaduras.

30 Los inventores llegaron al sorprendente hallazgo de que al fabricar componentes de aleación ferrítica-austenítica HIP, aleación que se define aquí anteriormente o más adelante, cualquier superficie de corte transversal creada en dicho componente, ya sea por perforación o mecanizado, habrá reducido y/o eliminado la vulnerabilidad al ataque final transversal.

35 Los inventores también llegaron al sorprendente hallazgo de que la pérdida de peso total de dichos componentes como resultado de la corrosión es significativamente menor en comparación con componentes idénticos hechos de acero ferrítico-austenítico similar pero no producidos por el método HIP (es decir, por extrusión en caliente seguida de trabajo en frío). Se ha encontrado que el material HIP será isotrópico en cuanto a la distribución y la forma de las fases (o microestructura). Se entenderá que el material es necesariamente anisotrópico en una microescala debido a la naturaleza de dos fases del acero dúplex. Además, en el material HIP, un único grano es anisotrópico debido a su

estructura cristalina. Una gran selección de granos con orientación aleatoria será isotrópica en una meso o macroescala.

Puede entenderse que estas escalas se relacionan con el tamaño del espaciado de austenita. En un componente dúplex HIP, dicho espaciado es generalmente entre 8-15 μm .

- 5 La aleación ferrítica-austenítica y los objetos pueden obtenerse sometiendo un polvo de aleación de acero ferrítico-austenítico a prensado isostático en caliente, en donde el polvo de acero ferrítico-austenítico comprende, en porcentajes en peso:

| | |
|----|-----------------|
| C | 0 - 0,05; |
| Si | 0 - 0,8; |
| Mn | 0 - 4,0; |
| Cr | más de 29 - 35; |
| Ni | 3,0 - 10; |
| Mo | 0 - 4,0; |
| N | 0,30 - 0,55; |
| Cu | 0 - 0,8; |
| W | 0 - 3,0; |
| S | 0 - 0,03; |
| Ce | 0 - 0,2; |

siendo el balance Fe e impurezas inevitables.

- 10 La aleación y los objetos que pueden obtenerse, se caracterizan con referencia al espaciado de austenita y a la relación media de longitud/anchura de la fase austenita, como se indicó anteriormente.

En los experimentos descritos, *inter alia*, se utiliza un microscopio óptico para observar las superficies de corte transversal en la condición grabada de una muestra. El microscopio puede ser cualquier microscopio óptico adecuado para exámenes metalográficos. El aumento se selecciona de modo que los límites de fase sean distinguibles. La persona experta normalmente podrá evaluar si los límites de fase son visibles y, por lo tanto, podrá seleccionar el aumento apropiado. Según la norma DNV RP F112, debe seleccionarse un aumento de tal manera que 10-15 unidades microestructurales se crucen por cada línea (una línea recta dibujada a través de la imagen). Un aumento típico es 100x-400x.

En los experimentos, se proyecta una cuadrícula cruzada sobre la imagen, en donde la cuadrícula tiene una distancia de cuadrícula adaptada para observar los límites de la fase austenita-ferrita. Típicamente, se proporcionan 20-40 cruces de cuadrícula.

La aleación de acero ferrítico-austenítico puede hacerse según las divulgaciones en los documentos WO 05/00674 o US 7,347,903. El lector experto podrá producir las aleaciones de acero con referencia a estas divulgaciones. Además, el contenido de estas divulgaciones se incorpora aquí como referencia.

25 La composición elemental de la aleación de acero ferrítico-austenítico es generalmente como se definió anteriormente o más adelante.

El carbono (C) debe considerarse más bien como un elemento de impureza en la presente invención y tiene una solubilidad limitada tanto en la fase ferrita como de austenita. Esta solubilidad limitada implica que existe un riesgo de precipitaciones de carburo en porcentajes demasiado altos, con una disminución de la resistencia a la corrosión como consecuencia. Por lo tanto, el contenido de C debe restringirse a un máximo de 0,05% en peso, tal como un máximo de 0,03% en peso, tal como un máximo de 0,02% en peso.

El silicio (Si) se usa como aditivo de desoxidación en la fabricación de acero. Sin embargo, un contenido demasiado alto de Si aumenta la tendencia a precipitaciones de fases intermetálicas y disminuye la solubilidad de N. Por esta razón, el contenido de Si debe restringirse al máximo. 0,8% en peso, como máx. 0,6% en peso, como en el intervalo de 0,2-0,6% en peso, como máximo 0,5% en peso.

35 Se añade manganeso (Mn) para aumentar la solubilidad del N y para reemplazar el Ni como elemento de aleación, ya que se considera que el Mn es estabilizador de austenita. Adecuadamente, se elige un contenido de Mn de entre 0 y 4,0% en peso, tal como entre 0,8-1,50% en peso, tal como 0,3-2,0% en peso, tal como 0,3-1,0% en peso.

El cromo (Cr) es el elemento más activo para aumentar la resistencia contra la mayoría de los tipos de corrosión. En la síntesis de urea, el contenido de Cr es de gran importancia para la resistencia, por lo que el contenido de Cr debe

- 5 máximizarse tanto como sea posible fuera del punto de vista de la estabilidad de la estructura. Para lograr una resistencia a la corrosión suficiente en la austenita, el contenido de Cr debe estar en el intervalo de 29-35% en peso. En la invención, el contenido de Cr es más del 29%, tal como más del 29-33, más del 29 al 30. En una realización interesante, el contenido de Cr es más del 29,5%, tal como más del 29,5-33, tal como más de 29,5 a 31, como más de 29,5 a 30.
- 10 El níquel (Ni) se usa principalmente como un elemento estabilizador de austenita y su contenido debe mantenerse lo más bajo posible. Se supone que una razón importante de la mala resistencia de los aceros inoxidable austeníticos en entornos de urea con bajos contenidos de oxígeno es su contenido relativamente alto de Ni. En la presente invención, se requiere un contenido de 3-10% en peso de Ni, tal como 3-7,5% en peso de Ni, tal como 4-9% en peso, tal como 5-8% en peso, tal como 6-8% en peso, para lograr un contenido de ferrita en el intervalo de 30 - 70% en volumen.
- 15 El molibdeno (Mo) se usa para mejorar la pasividad de la aleación. El Mo junto con Cr y N son aquellos elementos que aumentan de manera más eficaz la resistencia contra picaduras y corrosión en grietas. Además, el Mo disminuye la tendencia a precipitaciones de nitruros al aumentar la solubilidad sólida de N. Sin embargo, un contenido demasiado alto de Mo implica el riesgo de precipitaciones de fases intermetálicas. Por lo tanto, el contenido de Mo debe estar en el intervalo de 0 a 4,0% en peso, tal como de 1,0 a 3% en peso, tal como de 1,50 a 2,60% en peso, tal como de 2-2,6% en peso.
- 20 El nitrógeno (N) es un formador fuerte de austenita y mejora la reconstitución de austenita. Además, el N influye en la distribución de Cr y Mo, de modo que un mayor contenido de N aumenta la proporción relativa de Cr y Mo en la fase austenita. Esto significa que la austenita se vuelve más resistente a la corrosión, también que pueden incluirse contenidos más altos de Cr y Mo en la aleación mientras se mantiene la estabilidad de la estructura. Sin embargo, es bien sabido que el N suprime la formación de fase intermetálica, también en aceros totalmente austeníticos. Por lo tanto, el N debe estar en el intervalo de 0,30 a 0,55% en peso, tal como de 0,30 a 0,40% en peso, tal como de 0,33 a 0,55% en peso, tal como de 0,36 a 0,55% en peso.
- 25 El cobre (Cu) mejora la resistencia a la corrosión general en entornos ácidos, tal como el ácido sulfúrico. Sin embargo, el alto contenido de Cu disminuirá la resistencia a la corrosión por picaduras y grietas. Por lo tanto, el contenido de Cu debe restringirse como máx. a 1,0% en peso, como máx. 0,8% en peso. En la invención, el contenido de Cu es particularmente máximo de 0,8%.
- 30 El tungsteno (W) aumenta la resistencia contra picaduras y corrosión en grietas. Pero un contenido demasiado alto de W aumenta el riesgo de precipitación de fases intermetálicas, particularmente en combinación con altos contenidos de Cr y Mo. Por lo tanto, la cantidad de W debe limitarse como máx. a 3,0% en peso, como máx. 2,0% en peso.
- El azufre (S) influye negativamente en la resistencia a la corrosión por la formación de sulfuros fácilmente solubles. Por lo tanto, el contenido de S debe restringirse como máx. 0,03% en peso, como máx. 0,01% en peso, como máx. 0,005% en peso, como máx. 0,001% en peso.
- 35 Puede añadirse cerio a la aleación ferrítica-austenítica en porcentajes hasta máx. de 0,2% en peso.
- El contenido de ferrita de la aleación ferrítica-austenítica según la presente invención es importante para la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, el contenido de ferrita debe estar en el intervalo de 30% a 70% en volumen, como en el intervalo de 30 a 60% en volumen, como en el intervalo de 30 a 55% en volumen, como en el intervalo de 40 a 60% vol.
- 40 Cuando se usa el término "máx", la persona experta sabe que el límite inferior del intervalo es 0% en peso a menos que se indique específicamente otro número.

Según la presente invención, otra composición comprende, en porcentajes en peso:

| | |
|----|---------------|
| C | máx. 0,03; |
| Mn | 0,8 - 1,50; |
| S | máx. 0,03; |
| Si | máx. 0,50; |
| Cr | más de 29-30; |
| Ni | 5,8 - 7,5; |
| Mo | 1,50 - 2,60; |
| Cu | máx. 0,80; |
| N | 0,30 - 0,40; |
| W | 0 - 3,0; |

ES 2 797 676 T3

Ce 0 - 0,2;

y el balance Fe e impurezas inevitables;

Aún otra composición según la presente invención comprende, en porcentajes en peso:

| | |
|----|--|
| C | máx. 0,03; |
| Si | máx. 0,8; tal como 0,2 - 0,6; |
| Mn | 0,3 - 2; tal como 0,3 - 1; |
| Cr | más de 29 - 33; |
| Ni | 3 - 10; tales como 4 - 9; tales como 5 - 8; tales como 6-8; |
| Mo | 1 - 3; tales como 1 - 1,3; tal como 1,5 - 2,6; tal como 2-2,6; |
| N | 0,36 - 0,55; |
| Cu | máx. 0,8; |
| W | máx. 2,0; |
| S | máx. 0,03; |
| Ce | 0 - 0,2; |

siendo el resto Fe e impurezas inevitables, el contenido de ferrita es 30-70% en volumen, como en el intervalo de 30 a 60% en volumen, como en el intervalo de 30 a 55% en volumen, como en el intervalo de 40 a 60% vol.

- 5 El prensado isostático en caliente (HIP) es una técnica conocida en la técnica. Como sabe el experto, para que la aleación de acero dúplex sea sometida a prensado isostático en caliente, debe proporcionarse en forma de polvo. Tal polvo puede crearse atomizando una aleación caliente, es decir, pulverizando la aleación caliente a través de una boquilla mientras está en estado líquido (forzando así la aleación fundida a través de un orificio) y permitiendo que la aleación se solidifique inmediatamente después. La atomización se realiza a una presión conocida por la persona experta, ya que la presión dependerá del equipo utilizado para realizar la atomización. Preferiblemente, se emplea la técnica de atomización de gas, en donde se introduce un gas en la corriente de aleación de metal caliente justo antes de que salga de la boquilla, sirviendo para crear turbulencia a medida que el gas arrastrado se expande (debido al calentamiento) y sale a un gran volumen de recogida exterior al orificio. El volumen de recolección se llena preferiblemente con gas para promover una mayor turbulencia del chorro de metal fundido.

- 15 El D_{50} de la distribución del tamaño de las partículas suele ser de 80-130 μm .

- 20 El polvo resultante se transfiere después a un molde (es decir, una forma que define la forma de un objeto a producir). Se llena una parte deseada del molde, y el molde lleno se somete a prensado isostático en caliente (HIP) para que las partículas de dicho polvo se unan metalúrgicamente entre sí para producir el objeto. El método HIP según la invención se realiza a una temperatura predeterminada, por debajo del punto de fusión de la aleación austenítica ferrítica, preferiblemente en el intervalo de 1000-1200 °C. La presión isostática predeterminada es ≥ 900 bar, tal como aproximadamente 1000 bar y el tiempo predeterminado está en el intervalo de 1-5 horas.

Según la invención, el proceso de HIP según la presente divulgación también puede ser seguido por un tratamiento térmico, tal como el tratamiento del objeto obtenido a un intervalo de temperatura de 1000-1200 °C durante 1-5 h con enfriamiento posterior.

- 25 Al menos parte del molde debe llenarse, dependiendo de si todo el objeto está hecho o no en una sola etapa de HIP. Según una realización, el molde está completamente lleno, y el objeto se realiza en una sola etapa de HIP. Después del HIP, el objeto se retira del molde. Por lo general, esto se hace quitando el molde en sí, p. ej. por mecanizado o decapado.

- 30 La forma del objeto obtenido está determinada por la forma del molde y el grado de llenado del molde. Preferiblemente, el molde está hecho de manera que proporcione la forma final deseada del objeto. P. ej., si se va a hacer un distribuidor de líquido tubular, el molde servirá para definir un tubo. Los agujeros antes mencionados que se realizarán en el distribuidor de líquido pueden realizarse adecuadamente taladrando posteriormente. Sin desear limitarse a la teoría, los inventores creen que debido a la isotropía del material HIP específico como se definió anteriormente o más adelante, los agujeros serán tan resistentes a la corrosión como el resto de las piezas de aleación dúplex.

- 35 Por lo tanto, el presente método de HIP puede describirse en consecuencia:

En una primera etapa, se proporciona una forma (molde, cápsula) que define al menos una parte de la forma o contorno del objeto final. La forma se fabrica normalmente a partir de láminas de acero, tales como láminas de acero al carbono, que se sueldan entre sí. La figura puede tener cualquier forma y puede sellarse mediante soldadura después del llenado de la figura. La figura también puede definir una parte del componente final. En ese caso, la figura puede

soldarse a un componente prefabricado, por ejemplo, un componente forjado o moldeado. La figura no tiene que tener la forma final del objeto final.

5 En una segunda etapa, se proporciona el polvo como se define aquí anteriormente o más adelante. El polvo es un polvo prealeado con una distribución de partículas, es decir, el polvo comprende partículas de diferentes tamaños y un tamaño de partículas por debajo de 500 μm .

10 En una tercera etapa, el polvo se vierte en la figura que define la forma del componente. La figura se sella posteriormente, por ejemplo mediante soldadura. Antes de sellar la figura, puede aplicarse un vacío a la mezcla de polvo, por ejemplo mediante el uso de una bomba de vacío. El vacío elimina el aire de la mezcla de polvo. Es importante eliminar el aire de la mezcla de polvo, ya que el aire contiene argón, que puede tener un efecto negativo en la ductilidad de la matriz.

En una cuarta etapa, la figura rellena se somete a prensado isostático en caliente (HIP) a una temperatura predeterminada, una presión isostática predeterminada y un tiempo predeterminado para que las partículas de la aleación se unan metalúrgicamente entre sí. De este modo, la figura se coloca en una cámara de presión que puede calentarse, normalmente denominada cámara de prensado isostático en caliente (cámara HIP).

15 La cámara de calentamiento se presuriza con gas, p. ej. gas argón, a una presión isostática superior a 500 bar. Normalmente, la presión isostática es superior a 900 - 1100 bar, tal como 950-1100 bar, y lo más preferiblemente alrededor de 1000 bar. La cámara se calienta a una temperatura que se selecciona por debajo del punto de fusión del material. Cuanto más cerca esté la temperatura del punto de fusión, mayor es el riesgo de formación de fases fundidas en las que podrían formarse rayas frágiles. Sin embargo, a bajas temperaturas, el proceso de difusión se ralentiza y el material HIP contendrá porosidad residual y la unión metálica entre los materiales se debilitará. En consecuencia, la temperatura está en el intervalo de 1000-1200 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente 1100-1200 $^{\circ}\text{C}$, y lo más preferiblemente alrededor de 1150 $^{\circ}\text{C}$. La figura se mantiene en la cámara de calentamiento a la presión predeterminada y la temperatura predeterminada durante un período de tiempo predeterminado. Los procesos de difusión que tienen lugar entre las partículas de polvo durante el HIP dependen del tiempo, por lo que se prefieren tiempos largos. Por lo tanto, la duración de la etapa de HIP, una vez que se ha alcanzado dicha presión y temperatura, está en el intervalo de 1-5 horas.

Después del HIP, la figura se elimina del componente consolidado. El producto final puede ser tratado térmicamente después de la extracción.

A este respecto, la divulgación, en otra realización, se refiere a un método de fabricación de un objeto de una aleación ferrítica-austenítica, que comprende las etapas de:

30 a) proporcionar una figura que define al menos una parte de la forma de dicho objeto; proporcionando una mezcla en polvo que comprende en porcentajes en peso:

| | |
|----|-----------------|
| C | hasta 0,05; |
| Si | 0 - 0,8; |
| Mn | 0 - 4,0; |
| Cr | más de 29 - 35; |
| Ni | 3,0 - 10; |
| Mo | 0 - 4,0; |
| N | 0,30 - 0,55; |
| Cu | 0 - 0,8; |
| W | 0 - 3,0; |
| S | 0 - 0,03; |
| Ce | 0 - 0,2; |

siendo el balance Fe e impurezas inevitables;

b) llenar al menos una parte de dicha figura con dicha mezcla en polvo;

35 c) someter dicha figura a prensado isostático en caliente a una temperatura predeterminada, una presión isostática predeterminada y durante un tiempo predeterminado para que las partículas de polvo se unan metalúrgicamente entre sí.

40 Se entenderá que los objetos hechos según la invención como se describe anteriormente en este documento y en lo sucesivo no están limitados a distribuidores de líquidos. De hecho, la aleación ferrítica-austenítica como se definió anteriormente o más adelante y el método HIP como se describe más arriba o más adelante también pueden usarse para fabricar cualquier objeto adecuado que necesite cumplir los mismos requisitos mencionados anteriormente o más adelante. El beneficio adicional de la presente invención se disfrutará particularmente en el caso de objetos que se

van a utilizar en un entorno altamente corrosivo y que, de forma similar a los distribuidores de líquido mencionados anteriormente, contengan superficies que sean propensas a un ataque final transversal.

5 Un entorno particular altamente corrosivo es el de la sección de síntesis de alta presión en una planta de producción de urea. Como se discutió, una de las partes en una sección de síntesis en donde la presente invención encuentra un uso particularmente bueno, son los distribuidores de líquido utilizados en el evaporador de arrastre con vapor. Sin embargo, la presente invención también puede usarse ventajosamente para fabricar otros componentes para el mismo tipo de sección de síntesis.

10 Estos otros componentes incluyen conos de radar, entre otros. Esto se refiere al uso de radar para la medición del nivel de líquido en un reactor de urea o en el evaporador de arrastre con vapor de alta presión. Estos sistemas de medición de nivel de radar están equipados con un cono de radar que está expuesto al entorno corrosivo que prevalece en dichas aplicaciones. El cono de radar en sí mismo representa una superficie mecanizada que, por lo tanto, puede mejorarse aún más con respecto a la resistencia a la corrosión, al hacerse según la presente invención.

15 Otra área más de aplicación en plantas de urea es el cuerpo de válvulas de alta presión (control) o el cuerpo de un eyector de alta presión. Para producir los cuerpos de la válvula de alta presión (control) o del eyector de alta presión a partir de acero ferrítico-austenítico resistente a la corrosión, se requiere mecanizado, perforación o una combinación de los mismos. En consecuencia, también estas partes son vulnerables al ataque final transversal.

20 Por lo tanto, la divulgación, en este aspecto, se refiere al uso de un objeto según la invención como se describe anteriormente, o como se produce mediante un método como se describe anteriormente, como material de construcción para un componente para una planta de fabricación de urea. El componente está destinado a estar en contacto con una solución de carbamato y comprende una o más superficies mecanizadas.

25 Dicho uso como material de construcción, en una realización, se realiza haciendo que el objeto según la invención sea tal que, en gran medida, o exactamente, tenga la forma del componente para el que se va a usar. Normalmente, como en el caso de los distribuidores de líquidos (o también en conos de radar, y con respecto a los cuerpos de las válvulas), esto puede significar que la forma está predeterminada y que solo deben perforarse agujeros en el objeto tal como lo produce HIP. Alternativamente, el objeto producido es solo un bloque (o cualquier otra forma indiferente), sobre el cual puede hacerse el componente final deseado empleando diversas técnicas de mecanizado, tales como torneado, roscado, taladrado, aserrado y fresado, o una combinación de los mismos, tal como fresado o aserrado seguido de perforación. Esto puede ser particularmente adecuado en el caso de que el componente final tenga una forma relativamente simple, como un cuerpo de válvula.

30 La divulgación, en otro aspecto, también se refiere a los componentes mencionados anteriormente. Particularmente, esto se refiere a un componente seleccionado del grupo que consiste en un distribuidor de líquido, una carcasa de instrumento expuesta a líquido corrosivo, tal como un cono de radar, un cuerpo de válvula o un cuerpo de eyector. Preferiblemente, la invención proporciona un distribuidor líquido para un evaporador de arrastre con vapor de carbamato en una planta de fabricación de urea, siendo el distribuidor líquido un objeto según la invención como se definió anteriormente, en cualquiera de las realizaciones descritas, o como se produce mediante el proceso anterior de la invención, en cualquiera de las realizaciones descritas.

35 Se entenderá que la invención proporciona beneficios particulares para la construcción de plantas de urea. En este aspecto, la invención también pertenece a una planta para la producción de urea. Dicha planta comprende una sección de síntesis de urea a alta presión que comprende un reactor, un evaporador de arrastre con vapor y un condensador, en donde el evaporador de arrastre con vapor comprende distribuidores líquidos según la invención como se describe anteriormente en el presente documento. De manera similar, la invención proporciona plantas de urea que comprenden uno o más de otros componentes que pueden obtenerse sometiendo acero dúplex resistente a la corrosión, particularmente como se definió anteriormente, a HIP. Tales componentes son particularmente conos de radar o cuerpos de válvulas (de control), así como eyectores.

45 La planta de urea puede ser una llamada planta de base, es decir, una construida como nueva. Sin embargo, la invención también encuentra un uso particular, con gran beneficio, cuando se trata de modificar una planta existente para la producción de urea, especialmente cuando la planta existente se ha hecho de manera que emplee acero dúplex resistente a la corrosión en esas partes, especialmente en la sección de síntesis de alta presión de dicha planta, que entra en contacto con carbamato altamente corrosivo, bajo las condiciones altamente corrosivas bajo las cuales opera la planta. La aleación de acero ferrítico-austenítico HIP como se definió anteriormente o más adelante no solo puede usarse en una planta existente que está construida en aceros inoxidable totalmente austeníticos convencionales sino también en plantas construidas con materiales altamente reactivos como titanio o circonio.

50 A este respecto, la presente divulgación proporciona un método para modificar una planta existente para la producción de urea, comprendiendo dicha planta un evaporador de arrastre con vapor, cuyos tubos y distribuidores de líquido están hechos de un acero ferrítico-austenítico resistente a la corrosión que comprende, en porcentajes, peso:

C hasta 0,05;
Si 0 - 0,8;

| | |
|----|--------------|
| Mn | 0 - 4,0; |
| Cr | 26 - 35; |
| Ni | 3,0 - 10; |
| Mo | 0 - 4,0; |
| N | 0,30 - 0,55; |
| Cu | 0 - 1,0; |
| W | 0 - 3,0; |
| S | 0 - 0,03; |
| Ce | 0 - 0,2; |

5 siendo el balance Fe e impurezas inevitables; el método comprende reemplazar los distribuidores de líquido por distribuidores de líquido según la invención como se describe anteriormente o más adelante, es decir, que puede obtenerse sometiendo acero dúplex resistente a la corrosión, particularmente como se definió anteriormente, a prensado isostático en caliente. En un aspecto similar, la invención también se refiere a modificar dicha planta de urea existente, al reemplazar cualquier componente deseado hecho de acero ferrítico-austenítico resistente a la corrosión por un componente como se describe según la presente invención. Esto se refiere particularmente a componentes que comprenden una o más superficies mecanizadas, y preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en un distribuidor de líquido, un cono de radar y un cuerpo de válvula.

10 En el método anterior, la composición elemental de la aleación ferrítica-austenítica es la de cualquiera de las realizaciones de la aleación ferrítica-austenítica como se describe anteriormente o más adelante.

Las plantas anteriores se describen con referencia a sus componentes principales de la sección de síntesis de alta presión. La persona experta es plenamente consciente de qué componentes están generalmente presentes en tales plantas, y cómo estos componentes se colocan uno con respecto al otro y en conexión entre sí. Se hace referencia a Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol 37, 2012, pp 657-695.

15 La invención se ilustra adicionalmente con referencia a las figuras y ejemplos no limitativos discutidos más adelante. En los ejemplos, una aleación ferrítica-austenítica se somete a prensado isostático en caliente (HIP) generalmente como a continuación:

20 En una primera etapa, se proporciona una figura. La figura, también conocida como molde o cápsula, define al menos una parte de la forma o contorno del objeto final. La forma puede estar hecha de láminas de acero, p. ej. chapas de acero soldadas entre sí.

En una segunda etapa, la aleación como se define anteriormente o más adelante se proporciona en forma de una mezcla en polvo. Debe entenderse que la mezcla en polvo comprende partículas de diferentes tamaños.

25 En una tercera etapa, la mezcla de polvo se vierte en la forma que define la forma del objeto. En una cuarta etapa, la figura rellena se somete a HIP a una temperatura predeterminada, una presión isostática predeterminada y durante un tiempo predeterminado para que las partículas de la aleación se unan metalúrgicamente entre sí.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se proporcionan muestras de aleaciones ferríticas-austeníticas que se han producido mediante diferentes métodos de producción. Las muestras se someten a una investigación de su microestructura.

30 Se seleccionaron cinco muestras. Cuatro muestras eran del grado Safurex, y una adicional era del grado SAF 2507 (ex Sandvik) producido por el método HIP. Puede verse una lista de las muestras en la Tabla 1.

Tabla 1 - Lista de las muestras utilizadas en la investigación

| Muestra | Grado | Producto | Método de producción |
|---------|----------|----------------|----------------------|
| 1 | SAF 2507 | Barra ø 70 mm | HIP |
| 2 | Safurex® | Barra ø 60 mm | HIP |
| 3 | Safurex® | Tubo 25x2,5 mm | Pelado |
| 4 | Safurex® | Barra ø 120 mm | Enrollado |

| Muestra | Grado | Producto | Método de producción |
|---------|----------|--------------|----------------------|
| 5 | Safurex® | Tubo 37x6 mm | Extruido |

Se prepararon especies metalográficas a partir de las muestras mencionadas. Las muestras se prepararon según la norma ASTM E 3 -01 [1] (se usó el método de preparación 2 para materiales más duros). Se cortaron tres secciones de cada muestra en diferentes direcciones; sección transversal, sección longitudinal radial y sección longitudinal tangencial según la designación sugerida mencionada en la norma ASTM E 3. Las especies se grabaron durante hasta 30 segundos en el reactivo de Murakami modificado, coloreando así la fase ferrita. El grabador se preparó mezclando 30 g de KOH y 30 g de $K_3Fe(CN)_6$ en 60 ml de H_2O , y se dejó enfriar a temperatura entorno (20 °C) antes de su uso.

La muestra 2 se preparó según el siguiente ejemplo no limitante. La aleación como se definió anteriormente o más adelante se atomiza con gas para formar partículas de polvo esféricas que se tamizan a un tamaño inferior a 500 μm . El polvo prealeado se vierte en una forma que consiste en chapa de metal soldada. Se aspira un vacío en el molde lleno después de lo cual el molde se sella mediante soldadura. Posteriormente, el molde se coloca en una cámara de presión que puede calentarse, es decir, cámara de prensado isostático en caliente (cámara HIP). La cámara de calentamiento se presurizó con gas argón a una presión isostática de 1000 bar. La cámara se calentó a una temperatura de aproximadamente 1150 °C y la muestra se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas. Después del HIP, el componente HIP se trata térmicamente a una temperatura que proporciona el balance de fase deseado que puede obtenerse en un diagrama de fase de la aleación. El tratamiento térmico se realiza durante 2 horas seguido de un enfriamiento inmediato en agua. Después del tratamiento térmico, el molde se elimina por mecanizado.

Se realizaron tres mediciones diferentes en las muestras preparadas;

1. Espaciado de austenita según la norma DNV-RP-F112, sección 7 (2008) [2]. La imagen se orientó con la dirección de alargamiento horizontal y las líneas en las que se realizaron las mediciones se orientaron verticalmente en la imagen.

2. Relación de espaciado de austenita, definida como la relación entre el espaciado de austenita medido en paralelo a la dirección de alargamiento y el espaciado de austenita medida perpendicularmente a la dirección de alargamiento (el procedimiento normal es medir el espacio de austenita perpendicular a la dirección de alargamiento). Las mediciones se realizaron según la norma DNV-RP-F112 con la desviación de que solo se usó un cuadro en cada muestra.

3. La relación promedio de longitud/anchura de la fase austenita. La relación promedio de longitud/anchura de la fase austenita se midió según el siguiente procedimiento;

a. Se usó el tipo de marco utilizado para el espaciado de austenita (norma DNV-RP-F112).

b. Se proyectó una cuadrícula cruzada sobre la imagen para producir entre 20 y 40 cruces de cuadrícula.

c. 10 de los cruces de cuadrícula fueron seleccionados al azar para que el cruce de la cuadrícula pudiera identificarse claramente como en la fase austenita.

d. Para cada uno de los 10 cruces, para cada una de las 10 fases, se determinó la relación fase/anchura de austenita midiendo la longitud y el anchura de la fase austenita, en donde la longitud es la distancia ininterrumpida más larga al dibujar una línea recta entre dos puntos en el límite de fase (en donde el límite de fase es la transición de una fase ferrítica a austenítica o viceversa); y la anchura se define como la distancia ininterrumpida más larga medida perpendicular a la longitud en la misma fase.

e. La relación promedio de longitud/anchura de austenita de fase se calculó como el promedio numérico de la relación de longitud/anchura de fase austenita de las 10 relaciones de longitud/anchura de fase austenita medidas.

Las ampliaciones y las distancias de la cuadrícula que se utilizaron para las mediciones en las diferentes especies metalográficas se dan en la Tabla 2.

El método descrito anteriormente también puede usarse para medir la fase ferrítica y la fase ferrítica-austenítica. Si p. ej. la fase ferrítico-austenítica se utilizó en el método descrito anteriormente, se obtendría un resultado de la misma magnitud que la descrita en la Tabla 2.

Tabla 2. Ampliaciones y distancias de cuadrícula

| Muestra | Mag. | 1. Aust Sp. | 2. Aust Sp. R. | 3. AV. Aust L/W R. |
|---------|------|-------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 200x | 90µm | H 90 µm, V 60 µm | 70 µm, 28 puntos |
| 2 | 200x | 90µm | H 90 µm, V 60 µm | 70 µm, 28 puntos |
| 3 | 400x | 45µm | H 45 µm, V 30 µm | 35 µm, 28 puntos |
| 4 | 100x | 180µm | H 180 µm, V 120 µm | 140 µm, 28 puntos |
| 5 | 200x | 90µm | H 90 µm, V 60 µm | 70 µm, 28 puntos |

5 Para cada una de las muestras 1 a 5, se muestra una imagen de cada una de las muestras metalográficas, respectivamente, en las Figuras 1 a 5. Allí, en cada figura, se muestran tres imágenes (superior, media e inferior), correspondientes a secciones antes mencionadas (sección transversal, sección radial y sección longitudinal tangencial).

10 El espaciado de austenita se midió en cuatro marcos, con un mínimo de 50 mediciones en cada marco. El espaciado de austenita se midió perpendicular a la dirección de alargamiento cuando corresponde. En todas las especies, el espacio de austenita se midió verticalmente en el marco. La orientación de los marcos en relación con la microestructura fue en todos los casos idéntica a lo que puede verse en las imágenes presentadas en las Figs.1 a 5. Los valores promedio de las mediciones se presentan en la Tabla 3.

15 La relación de espaciado de austenita se calculó dividiendo el espaciado de austenita medida en direcciones perpendiculares. Primero, el espaciado de austenita se midió verticalmente en la imagen, que corresponde a perpendicular al alargamiento de la misma manera que para la medición de espaciado de austenita normal. Después, el espacio de austenita se midió horizontalmente en las mismas imágenes que corresponden en paralelo a la dirección de alargamiento. Los resultados de las mediciones verticales pueden verse en la Tabla 4, y los resultados de las mediciones horizontales pueden verse en la Tabla 5.

La relación de espaciado austenítica entre las mediciones paralelas y perpendiculares al alargamiento de la microestructura se muestra en la Tabla 6

20 Los resultados de las mediciones de la relación longitud/anchura de la fase austenítica se presentan en la Tabla 7. Los resultados se presentan como la relación promedio de longitud/anchura de la fase austenítica donde el valor es un promedio numérico de diez mediciones para cada especie metalográfica.

Las mediciones de espaciado de austenita muestran que los materiales HIP tienen un espaciado de austenita similar en las tres direcciones y, en ese sentido, es más isotrópico que, por ejemplo, los productos de tubo.

25 La relación de espaciado de austenita muestra que los materiales HIP tienen una microestructura más isotrópica (distribución de fases) que la Safurex convencional.

30 Los resultados de las mediciones promedio de la relación longitud/anchura de la fase austenita muestran que las muestras metalográficas con una distribución de fase isotrópica, como las muestras HIP y transversales, presentan valores inferiores a 3. Las especies con una distribución anisotrópica tienen valores superiores a 3 y en muchos casos superiores a ese.

Tabla 3. Resultados de las medidas de espaciado de austenita

| Muestra | Tipo | Transverso | Longitudinal Radial | Longitudinal Tangencial |
|---------|-----------------|------------|---------------------|-------------------------|
| 1 | HIP 2507 | 9,9 | 8,6 | 9,0 |
| 2 | HIP | 9,6 | 8,9 | 9,8 |
| 3 | Pelado | 5,4 | 3,7 | 7,3 |
| 4 | Barra enrollada | 24,9 | 23,8 | 24,0 |
| 5 | Extruido | 8,9 | 8,2 | 14,4 |

Tabla 4. Resultados de las mediciones de espaciado de austenita (vertical)

| Muestra | Tipo | Transverso | Longitudinal Radial | Longitudinal Tangencial |
|---------|-----------------|------------|---------------------|-------------------------|
| 1 | HIP 2507 | 9,1 | 8,1 | 9,7 |
| 2 | HIP | 10,6 | 9,4 | 9,4 |
| 3 | Pelado | 4,7 | 3,6 | 5,6 |
| 4 | Barra enrollada | 27,4 | 27,5 | 32,4 |
| 5 | Extruido | 10,5 | 8,3 | 15,8 |

Tabla 5. Resultados de las mediciones de espaciado de austenita (horizontal)

| Muestra | Tipo | Transverso | Longitudinal Radial | Longitudinal Tangencial |
|---------|-----------------|------------|---------------------|-------------------------|
| 1 | HIP 2507 | 9,1 | 9,7 | 9,5 |
| 2 | HIP | 10,6 | 9,3 | 9,5 |
| 3 | Pelado | 4,1 | 20,3 | 29 |
| 4 | Barra enrollada | 25,8 | 122,5 | 96,7 |
| 5 | Extruido | 10,6 | 40,1 | 43,2 |

5 **Tabla 6. Resultados de mediciones hechas paralelas y perpendiculares al alargamiento de la microestructura**

| Muestra | Tipo | Transverso | Longitudinal Radial | Longitudinal Tangencial |
|---------|-----------------|------------|---------------------|-------------------------|
| 1 | HIP 2507 | 1,00 | 1,20 | 0,98 |
| 2 | HIP | 1,00 | 0,99 | 1,01 |
| 3 | Pelado | 0,87 | 5,64 | 5,18 |
| 4 | Barra enrollada | 0,94 | 4,45 | 2,98 |
| 5 | Extruido | 1,01 | 4,83 | 2,73 |

Tabla 7. Relación promedio de longitud/anchura de la fase austenita. Los valores son promedios numéricos de 10 mediciones para cada muestra.

| Muestra | Tipo | Transverso | Longitudinal Radial | Longitudinal Tangencial |
|---------|-----------------|------------|---------------------|-------------------------|
| 1 | HIP 2507 | 1,7 | 2,1 | 1,8 |
| 2 | HIP | 1,8 | 1,8 | 1,7 |
| 3 | Pelado | 2,4 | 20,0 | 8,9 |
| 4 | Barra enrollada | 2,5 | 4,7 | 8,0 |
| 5 | Extruido | 1,9 | 10,9 | 4,5 |

Ejemplo 2

Se proporcionaron dos muestras de ensayo de acero de grado Safurex®. Las muestras, que representan una construcción típica utilizada en los distribuidores de líquidos, eran medios anillos con tres agujeros perforados.

5 La muestra 2HIP se realizó mediante un proceso HIP según la invención. La muestra 2REF se realizó de manera convencional por extrusión en caliente a partir de un material de barra, seguido de laminado en frío para formar una tubería.

10 Las muestras fueron sometidas a un ensayo de corrosión Streicher. El ensayo Streicher se conoce en la técnica como un ensayo estandarizado para determinar la resistencia a la corrosión de un material (norma ASTM A262-02: Prácticas estándar para detectar la susceptibilidad al ataque intergranular en aceros inoxidables austeníticos; práctica B: Ensayo de sulfato-ácido sulfúrico).

Posteriormente, se obtuvieron micro preparaciones a partir de las muestras. En estas muestras, el espaciado de austenita (según la norma DNV-RP-F112) y la relación de longitud/anchura de austenita se determinaron en dos direcciones perpendiculares entre sí. Esto último se muestra en la Fig. 6. En él:

L = dirección longitudinal (dirección de enrollado o pelado)

15 T = dirección de transferencia (perpendicular a la dirección de enrollado o pelado)

El área transversal 1 (CA1) es perpendicular a la dirección T

El área transversal 2 (CA2) es perpendicular a la dirección L

20 Los resultados se dan en la Tabla 8 con referencia a la reducción de peso y al ataque selectivo del material. El material HIP de la invención muestra una pérdida de peso sustancialmente menor y un ataque selectivo sustancialmente menor.

En la Fig. 7 se muestran imágenes microscópicas del área de sección transversal 1 (CA1) para:

(a) muestra 2HIP;

(b) muestra 2REF.

25 Las imágenes muestran claramente que la muestra 2HIP apenas se ha visto visiblemente afectada por las condiciones de ensayo, mientras que la muestra 3REF tiene daños considerables.

Tabla 8

| Ensayo Streicher | Muestra 2HIP | Muestra 2REF |
|-----------------------------------|-------------------|---------------------|
| Espaciado de austenita (µm): CA 1 | 13,08 - STD 8,68 | 81,00 STD 59,60 |
| Espaciado de austenita (µm): CA 2 | 10,98 -STD 8,05 | 11,91 ETS 7,23 |
| Pérdida de peso (gr/m2/hr) | 0,44 | 0,73 |
| Ataque selectivo (µm) | máx 4 (figura 7a) | máx 160 (figura 7b) |

Ejemplo 3

Se prepararon dos muestras como en el Ejemplo 2.

30 La muestra 3HIP se realizó mediante un proceso de HIP según la invención. La muestra 3REF se preparó de manera convencional por extrusión en caliente a partir de un material de barra, seguido de bombeo en frío para formar una tubería.

35 Las muestras fueron sometidas a condiciones como las encontradas normalmente en la producción de urea. En consecuencia, las muestras se sumergieron en una solución que contenía urea, dióxido de carbono, agua, amoníaco y carbamato de amonio. Las condiciones fueron las siguientes:

ES 2 797 676 T3

Relación N/C: 2,9
Temperatura: 210 °C
Presión: 260 Bar
Tiempo de exposición: 24 Horas
Contenido de oxígeno: < 0,01 %

Posteriormente, se obtuvieron micro preparaciones a partir de las muestras como en el Ejemplo 2. En estas muestras, el espaciado de austenita (según la norma DNV-RP-F112) y la relación longitud/anchura de austenita se determinaron en dos direcciones perpendiculares entre sí, nuevamente como se muestra en la figura 6.

5 Los resultados se dan en la Tabla 9 con referencia a la reducción de peso y al ataque selectivo del material. El material HIP de la invención muestra una pérdida de peso sustancialmente menor y ningún ataque selectivo.

Tabla 9

| Ensayo de carbamato de amonio | Muestra 3HIP | Muestra 3REF |
|--|---------------------|---------------------|
| Espaciado de austenita (μm): CA 1 | 1,672 | 26,025 |
| Espaciado de austenita (μm): CA 2 | 1,414 | 4,454 |
| Pérdida de peso ($\text{gr}/\text{m}^2/\text{hr}$) | 0,22 | 0,67 |
| Ataque selectivo (μm) | ninguna | máx 30 |

REIVINDICACIONES

1. Una aleación de acero ferrítico-austenítico, cuya composición elemental comprende, en porcentajes en peso:

| | |
|----|-----------------|
| C | hasta 0,05; |
| Si | 0 - 0,8; |
| Mn | 0 - 4,0; |
| Cr | más de 29 - 35; |
| Ni | 3,0 - 10; |
| Mo | 0 - 4,0; |
| N | 0,30 - 0,55; |
| Cu | 0 - 0,8; |
| W | 0 - 3,0; |
| S | 0 - 0,03; |
| Ce | 0 - 0,2; |

siendo el balance Fe e impurezas inevitables;

5 en donde el espaciamiento de austenita, como se determina en una muestra mediante la norma DNV-RP-F112, Sección 7, usando la preparación de muestra según la norma ASTM E 3- 01, es menor de 20 µm; y en donde la relación promedio de longitud/anchura de la fase austenita más grande seleccionada de la relación promedio de longitud/anchura de la fase austenita determinada en tres secciones transversales de una muestra según sea necesario, las secciones transversales tomadas en tres planos perpendiculares de una muestra son menores que 5; la relación media longitud/anchura de la fase austenita se determina mediante el siguiente procedimiento:

- 10 i. preparar las superficies transversales de la muestra;
- ii) pulir las superficies usando pasta de diamante en un disco giratorio con un tamaño de partícula de primeros 6 µm y posteriormente 3 µm para crear una superficie pulida;
- 15 iii) grabar las superficies usando el agente de Murakami durante hasta 30 segundos a 20 °C, coloreando así la fase ferrita, el agente se proporciona preparando una solución saturada mezclando 30 g de hidróxido de potasio y 30 g de K₃Fe(CN)₆ en 100 ml de H₂O, y permitir que la solución se enfríe a temperatura entorno antes de su uso;
- iv. observar las superficies de corte transversal en condiciones grabadas bajo un microscopio óptico con un aumento seleccionado de tal manera que los límites de fase sean distinguibles;
- v. proyectar una cuadrícula cruzada sobre la imagen, en donde la cuadrícula tiene una distancia de cuadrícula adaptada para observar los límites de la fase austenita-ferrita;
- 20 vi. seleccionar aleatoriamente al menos diez cruces de cuadrícula en la cuadrícula de modo que los cruces de cuadrícula se puedan identificar como en la fase austenita;
- vii. determinar, en cada uno de los diez cruces de la cuadrícula, la relación longitud/anchura de la fase austenita midiendo la longitud y el anchura de la fase austenita, en donde la longitud es la distancia ininterrumpida más larga cuando se dibuja una línea recta entre dos puntos en el límite de la fase, el límite de fase es la transición de una fase austenítica a la fase ferrita; y en donde el anchura se define como la distancia ininterrumpida más larga medida perpendicular a la longitud en la misma fase;
- 25

calcular la relación promedio de longitud/anchura de la fase austenita como el promedio numérico de las relaciones longitud/anchura de la fase austenita de las diez relaciones medidas longitud/anchura de la fase austenita

30 2. La aleación de acero ferrítico-austenítico según la reivindicación 1, en donde la muestra en donde se realiza la medición tiene al menos una dimensión mayor de 5 mm.

3. La aleación de acero ferrítico-austenítico según la reivindicación 1 o 2, en donde la composición elemental comprende, en porcentajes en peso:

ES 2 797 676 T3

| | |
|----|-------------------|
| C | hasta 0,030; |
| Mn | 0,8 - 1,50; |
| S | 0 - 0,03; |
| Si | 0 - 0,50; |
| Cr | más de 29 - 30,0; |
| Ni | 5,8 - 7,5; |
| Mo | 1,50 - 2,60; |
| W | 0-3,0 |
| Cu | 0 - 0,8; |
| N | 0,30-0,40 |
| Ce | 0 - 0,2; |

el balance Fe e impurezas inevitables.

4. La aleación de acero ferrítico-austenítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la composición elemental comprende, en porcentajes en peso:

| | |
|----|-----------------|
| C | hasta 0,03; |
| Si | 0 - 0,5; |
| Mn | 0,3 - 1; |
| Cr | más de 29 - 33; |
| Ni | 3 - 10; |
| Mo | 2 - 2,6; |
| N | 0,36 - 0,55; |
| Cu | 0 - 0,8; |
| W | 0 - 2,0; |
| S | 0 - 0,03; |
| Ce | 0 - 0,2; |

siendo el resto Fe e impurezas inevitables.

5 5. La aleación de acero ferrítico-austenítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el contenido de ferrita es 30 - 70% en volumen.

6. La aleación de acero ferrítico-austenítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho espacio de austenita es menor de 15 μm , tal como en el intervalo de 8 - 15 μm .

10 7. Un objeto hecho de una aleación ferrítica austenítica obtenible sometiendo un polvo de aleación de acero ferrítico-austenítico a prensado isostático en caliente, en donde la aleación ferrítica-austenítica es una aleación ferrítica-austenítica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. El objeto según la reivindicación 7, en donde dicho objeto es un objeto formado.

9. Un método para fabricar un objeto de una aleación ferrítica-austenítica según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, que comprende las etapas de:

15 a) proporcionar una forma que define al menos una parte de la forma de dicho objeto; proporcionando una mezcla en polvo que comprende en porcentajes en peso:

| | |
|----|-----------------|
| C | hasta 0,05; |
| Si | 0 - 0,8; |
| Mn | 0 - 4,0; |
| Cr | más de 29 - 35; |
| Ni | 3,0 - 10; |
| Mo | 0 - 4,0; |

ES 2 797 676 T3

| | |
|----|--------------|
| N | 0,30 - 0,55; |
| Cu | 0 - 0,8; |
| W | 0 - 3,0; |
| S | 0 - 0,03; |
| Ce | 0 - 0,2; |

siendo el balance Fe e impurezas inevitables;

b) llenar al menos una parte de dicha forma con dicha mezcla en polvo;

c) someter dicha forma a prensado isostático en caliente a una temperatura predeterminada, una presión isostática predeterminada y durante un tiempo predeterminado para que las partículas de polvo se unan metalúrgicamente entre sí.

5

10. Un método según la reivindicación 9, en donde la mezcla de polvo comprende una composición elemental como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

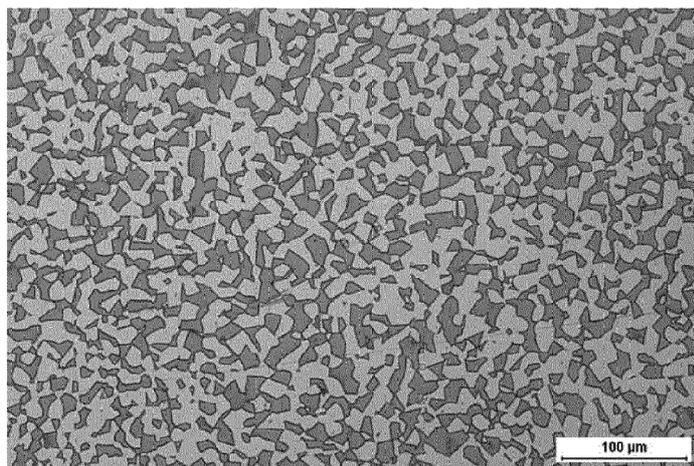
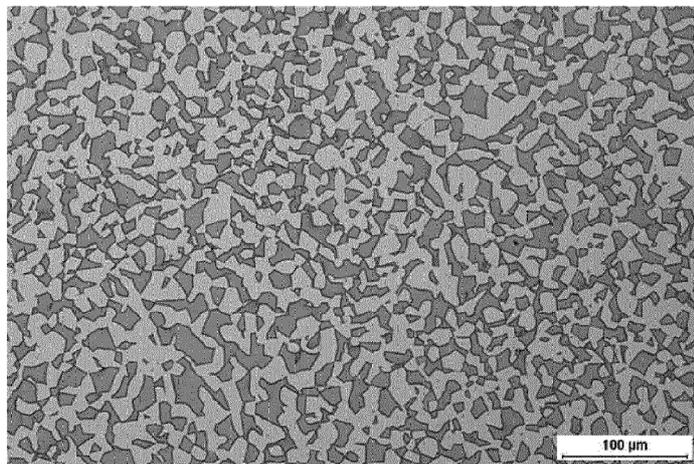
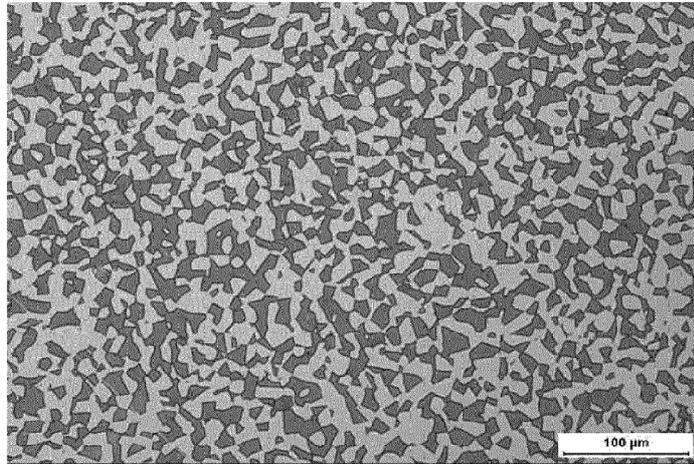


Fig. 2

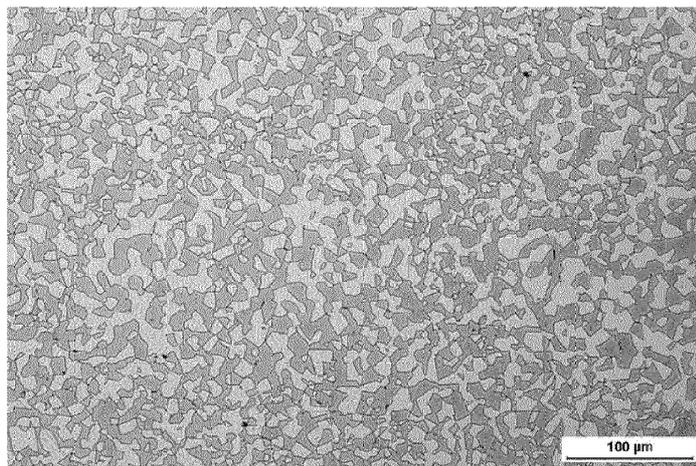
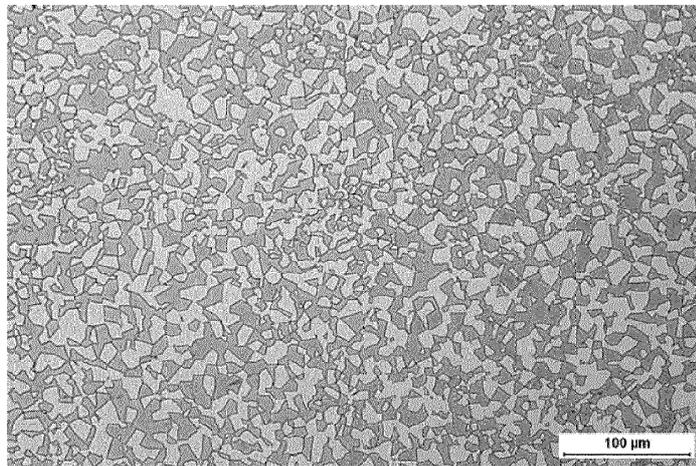
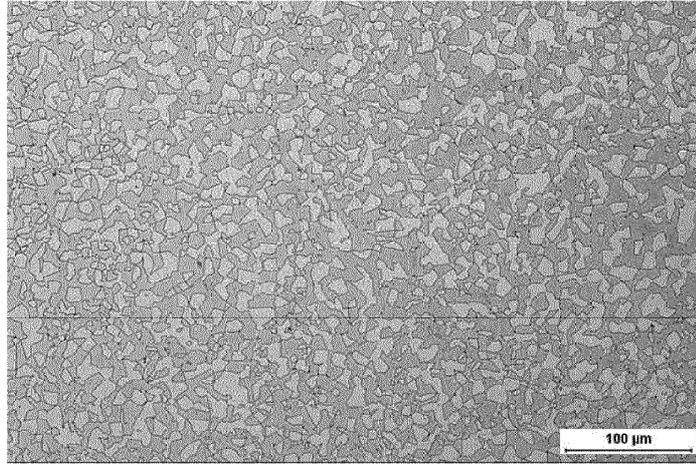


Fig. 3

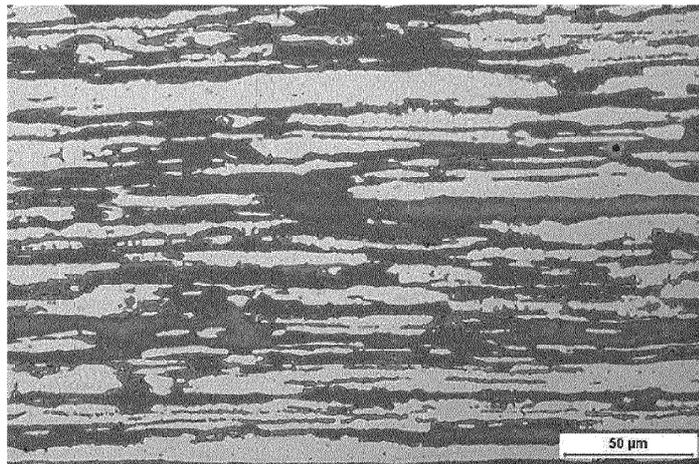
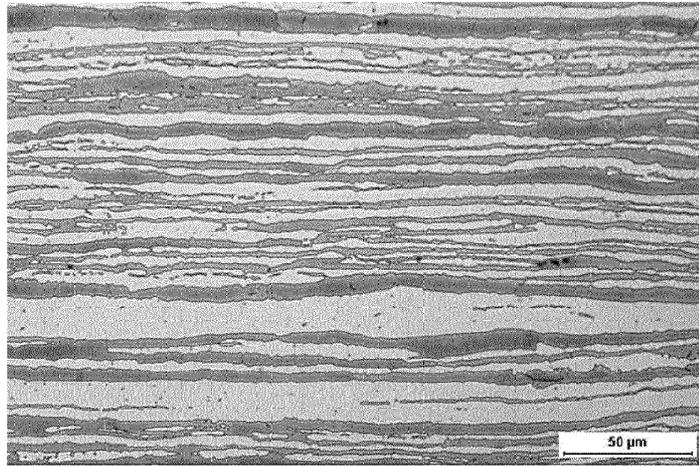
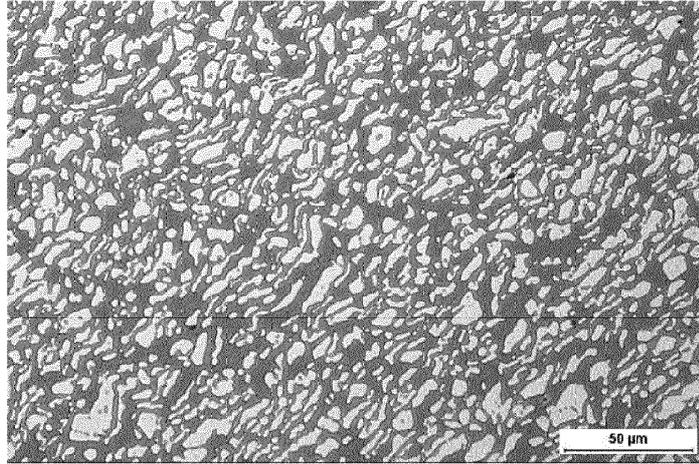


Fig. 4

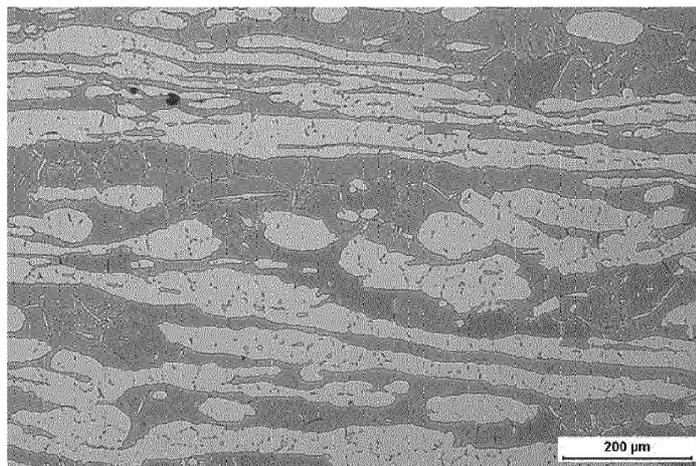
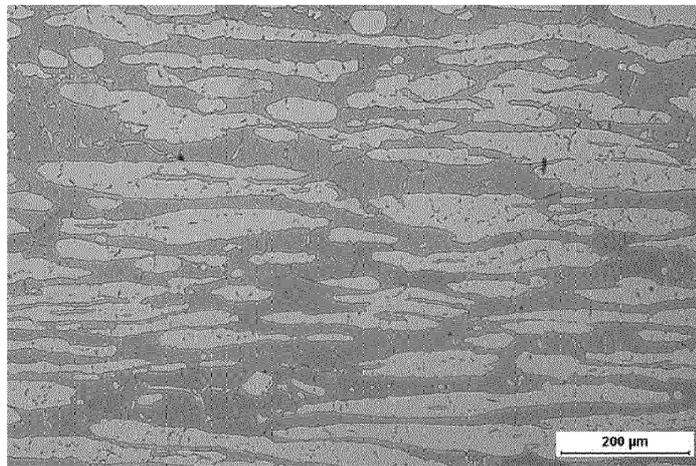
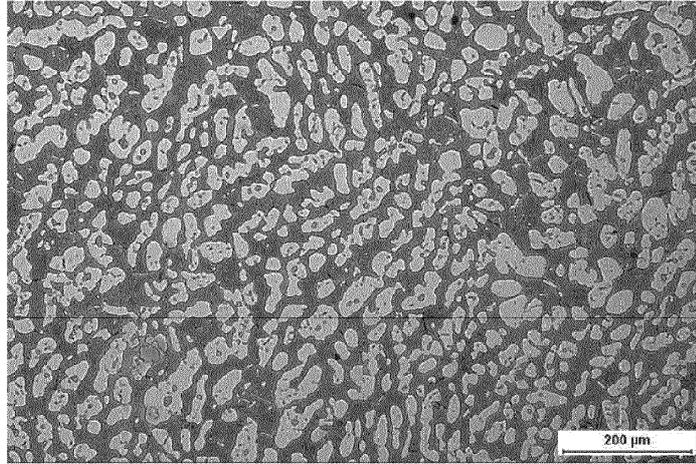


Fig. 5

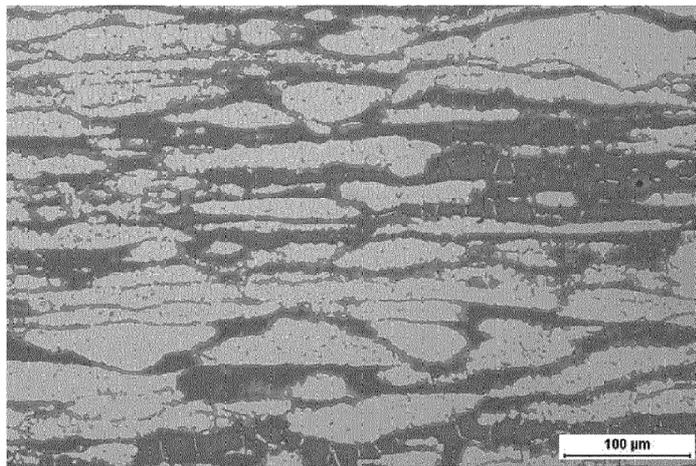
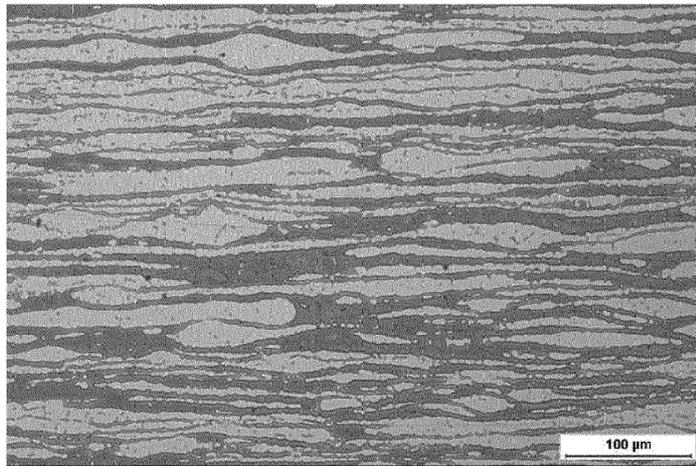
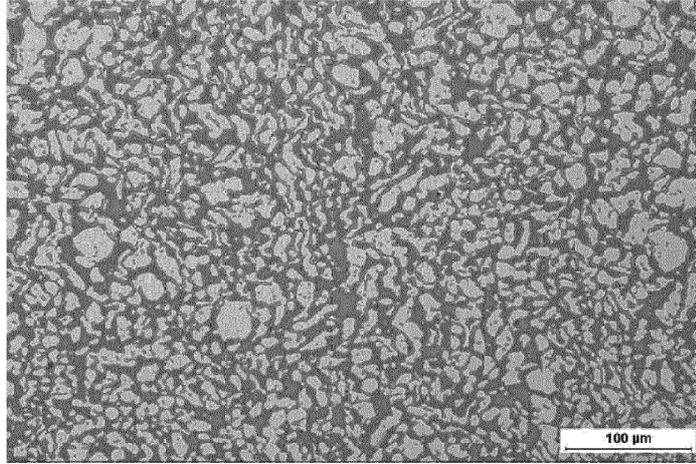


Fig. 6

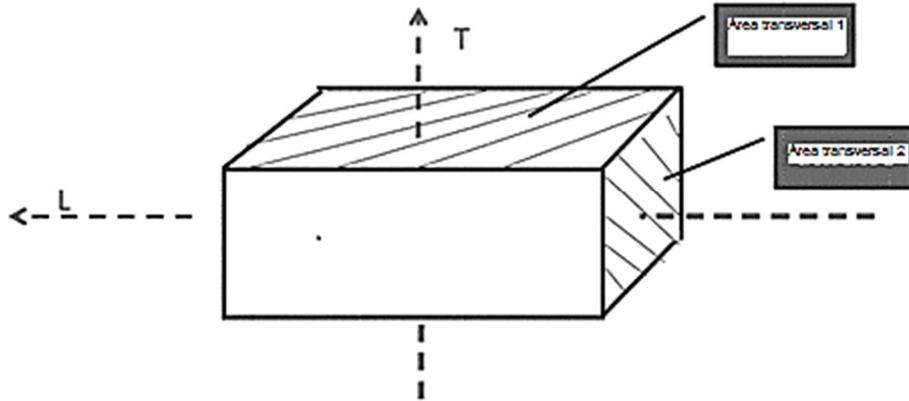


Fig 7.

