

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 288 955**

(51) Int. Cl.:

C22C 38/44 (2006.01)

C22C 30/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01934774 .9**

(86) Fecha de presentación : **22.05.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1287176**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2003**

(54) Título: **Aleación austenítica.**

(30) Prioridad: **22.05.2000 SE 0001921**

(73) Titular/es: **Sandvik Intellectual Property AB.
811 81 Sandviken, SE**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

(72) Inventor/es: **Ulfvin, Charlotte y
Waldén, Bertil**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 288 955 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).

ES 2 288 955 T3

DESCRIPCIÓN

Aleación austenítica.

5 Campo del invento

El presente invento se refiere a una aleación de acero inoxidable austenítico con elevado contenido de Cr-, Mo-, Mn-, N- y Ni para aplicaciones dentro de áreas en las que se requiere una combinación de buena resistencia a la corrosión, por ejemplo frente a sustancias que de manera natural se presentan durante la extracción de petróleo y gas, así como buenas propiedades mecánicas, tales como elevadas impedancias de carga frente a la carga por fatiga. Debería ser posible utilizar la aleación de acero, por ejemplo, en la industrial de gas y petróleo, en depuración de gases de combustión, aplicaciones de agua marina y en refinerías.

Antecedentes del invento

15 Los aceros inoxidables austeníticos son aleaciones de acero con una estructura cristalina de fase única, que se caracteriza por una estructura de red cúbica centrada en las caras. Los aceros inoxidables modernos se emplean fundamentalmente en aplicaciones dentro de las distintas industrias de procesado, en las que principalmente los requisitos relativos a resistencia a la corrosión son de vital importancia a la hora de elegir el acero a emplear. Los aceros inoxidables austeníticos presentan una característica común y es que todos ellos tienen su temperatura máxima en las áreas de aplicación deseadas. Con el fin de aumentar la aplicabilidad en entornos difíciles, de manera alternativa a temperaturas más elevadas, se añaden contenidos elevados de elementos de aleación tales como Ni, Cr, Mo y N. Fundamentalmente, los materiales se han empleado en acabados con recocido, en los que los límites de fluencia están dentro de 220-450 MPa. Ejemplos de aceros austeníticos inoxidables altamente aleados son UNS S31254, UNS N08367, UNS N08926 y UNS S32654. También pueden estar presentes incluso otros elementos, tales como Mn, Cu, Si y W, bien como impurezas o bien con el fin de conferir propiedades especiales a los aceros.

30 Los niveles de aleación en esos aceros austeníticos están limitados en su extremo superior por la estabilidad estructural. Los aceros inoxidables austeníticos son sensibles a la precipitación de fases intermetálicas a elevados contenidos de aleación en el intervalo de temperatura 650-1000°C. La precipitación de la fase intermetálica se favorece aumentando los contenidos de Cr y Mo, pero puede evitarse mediante aleación con N y Ni. El contenido de Ni está principalmente limitado por el aspecto coste y dicho contenido disminuye en gran medida la solubilidad de N en el fundido. Por consiguiente, el contenido de N está limitado por la solubilidad en el fundido y también en la fase sólida en la que puede ocurrir la precipitación de Cr-nitruros.

35 Con el fin de aumentar la solubilidad de N en el fundido, puede aumentarse el contenido de Mn y Cr así como también es posible reducir el contenido de Ni. No obstante, está considerado que el Mo provoca un riesgo elevado de precipitación de la fase intermetálica, por lo que se ha considerado que es necesario limitar el contenido del mismo. Los contenidos elevados de elementos de aleación se han limitado no solo debido a consideraciones relacionadas con 40 la estabilidad estructural. Incluso la ductilidad en caliente durante la producción de tochos de acero ha constituido un problema para el procesado posterior.

45 Una aplicación interesante del acero inoxidable es en plantas para la extracción de petróleo/gas o de calor geotérmico. La aplicación requiere elevadas demandas del material debido a la sustancia altamente agresiva de ácido sulfídrico y cloruros, disuelta en diferentes condiciones en los gases/líquidos producidos, tales como petróleo/agua o sus mezclas a valores de presión y temperatura muy elevados. Los aceros inoxidables se utilizan aquí en superficie en gran medida tanto como tubos de producción como los denominados trépanos accionados por cable/cables recuperadores abajo en las fuentes. El grado de resistencia frente a la corrosión inducida por cloruro de los materiales, de manera alternativa la corrosión inducida por H₂S o sus combinaciones puede suponer un factor limitante para su uso. 50 En otros casos, la utilización está limitada en gran medida a la resistencia a la fatiga debido a la utilización repetida como trépanos accionados por cable/cables recuperadores y a partir del pliegue del cable sobre la denominada roldana. Además, las posibilidades para emplear el material dentro de este sector están limitadas por la carga de rotura permitida por los cables del trépano accionado por cable/cables recuperadores. Actualmente, la carga de rotura puede maximizarse mediante la utilización de material conformado en frío. Normalmente, el grado de deformación en frío 55 se optimiza con respecto a la ductilidad. Pueden ser necesarios perfiles de requisitos correspondientes para los flejes y muelles de alambre, que se caracterizan por elevadas exigencias de propiedades de resistencia, fatiga y corrosión.

Normalmente, los materiales de este sector para ser utilizados en entornos corrosivos son UNS S31603, aceros dúplex, tales como UNS S31803, que contienen 22% de Cr, de manera alternativa UNS S32750, que contiene 25% de Cr, aceros inoxidables altamente aleados, tales como UNS N08367, UNS S31254 y UNS S08028. Para entornos más agresivos, se emplean materiales exclusivos tales como aleaciones de Ni altamente aleadas con contenidos elevados de Cr y Mo y de manera alternativa materiales basados en Co para determinadas aplicaciones. En algunos casos, la utilización está limitada por razones de corrosión y esfuerzo.

65 Cuando se considera acero para estos entornos es bien conocido que Cr y Ni aumentan la resistencia a los entornos de H₂S, mientras que Cr, Mo y N resultan favorables en entornos de cloruro de acuerdo con la correlación familiar PRE = %Cr + 3,3%Mo + 16%N. Hasta ahora una optimización de la aleación ha conducido a que los contenidos de Mo y N se hayan maximizado con el fin de obtener el valor PRE más elevado. De esta forma, en muchos de los aceros modernos

ES 2 288 955 T3

que existen en la actualidad no se ha dado prioridad a la resistencia combinada de corrosión frente a H₂S y frente a Cl, sino que se únicamente se ha tenido en cuenta en menor medida. Además, hoy en día la extracción de petróleo se está empezando a llevar a cabo cada vez más a partir de fuentes más y más profundas. Al mismo tiempo, la presión y la temperatura aumentan (denominados campos de alta presión y alta temperatura). Por supuesto, una profundidad mayor 5 conduce a un mayor peso muerto durante la utilización de materiales colgantes, haciendo referencia a los denominados cables de acero. La presión y temperaturas crecientes dan lugar a que se agraven las condiciones de corrosión, con lo que aumentan los requisitos del acero existente. Para los cables de acero existen también requisitos para aumentar el límite de elasticidad frente a la tracción, ya que con los tamaños y roldanas empleados actualmente existe plasticidad sobre la superficie de los materiales existentes. En la capa superficial existen esfuerzos de tracción de hasta 2000 MPa, 10 lo que se considera que contribuye en gran medida a un tiempo de vida más corto, que se obtiene para los cables de acero-aleaciones.

A la luz de los antecedentes anteriores, resulta fácil identificar un requisito para la nueva aleación, que combine tanto la resistencia a la corrosión inducida por cloruro como la resistencia a la corrosión provocada por H₂S para 15 aplicación particularmente en la industrial del petróleo y del gas, pero también dentro de otras áreas de aplicación. Además, existe una demanda de una resistencia considerablemente mayor que la que se logra con la técnica actual a un intervalo dado de deformación en frío. Se desea una resistencia que, conduciendo a esas dimensiones de cable que ocurren normalmente, no produzca el plastificado sobre la superficie o permita la utilización de dimensiones más pequeñas si se desea.

20 El documento US-A-5 480 609 describe una aleación austenítica, que de acuerdo con la reivindicación 1 contiene hierro y 20-30% de cromo, 25-32% de níquel, 6-7% de molibdeno, 0,35-0,8% de nitrógeno, 0,5-5,4% de manganeso, como máximo 0,06% de carbono, como máximo 1% de silicio, todos expresados en peso, y que muestra un número PRE de al menos 50. Componentes opcionales son cobre (0,5-3%), niobio (0,001-0,3%), vanadio (0,001-0,3%), aluminio (0,001-0,1%) y boro (0,0001-0,003%). En el único ejemplo práctico se emplearon 25% de cromo, 25,5% de níquel, 6,5% de molibdeno, 0,45% de nitrógeno, 1,5% de cobre, 0,020% de carbono, 0,25% de silicio y 0,001% de azufre, y el resto hierro e impurezas. El acero muestra buenas propiedades mecánicas, pero no presenta propiedades suficientemente buenas como para satisfacer los fines de acuerdo con el presente invento.

30 El documento US-A-4.302.247 describe un acero inoxidable austenítico de elevada resistencia que presenta buena resistencia frente a la corrosión y, en particular, buena resistencia de fragilización frente a hidrógeno.

Breve descripción de los dibujos

35 La Fig. 1 muestra la representación gráfica de tracción frente a temperatura bajo trabajo en caliente para las realizaciones X y P del presente invento.

La Fig. 2 muestra la representación gráfica de tracción frente a temperatura bajo trabajo en caliente para las realizaciones S y P del presente invento.

40 La Fig. 3 muestra la representación gráfica de la resistencia a la rotura traccional frente a la reducción del corte transversal.

La Fig. 4 muestra la carga como característica de la longitud de algunas realizaciones del presente invento y de 45 algunos ejemplos comparativos.

La Fig. 5 muestra la carga incluyendo el peso muerto y el esfuerzo de flexión frente al diámetro de la roldana.

Sumario del invento

50 La aleación austenítica presenta la siguiente composición, en porcentaje en peso:

Cr 23-30

55 Ni 25-35

Mo 3-6, opcionalmente Mo parcialmente sustituido por wolframio, en el que al menos se incluye 2% en peso de molibdeno.

60 Mn 3-6

N 0-0,40

C Hasta 0,05

65 Si Hasta 1,0

ES 2 288 955 T3

S Hasta 0,02

Cu Hasta 3,0

- 5 de manera opcional contiene una adición de ductilidad, formada por uno o más de los elementos Mg, Ce, Ca, B, La, Pr, Zr, Ti, Nd en una cantidad total máxima de 0,2% en peso, y el resto hierro e impurezas que aparecen normalmente y adiciones, mientras que los contenidos se ajustan para satisfacer la siguiente condición:

10 $10 (2.53 - 0.098 \cdot [\% Ni] - 0.024 \cdot [\% Mn] + 0.034 \cdot [\% Cr] - 0.122 \cdot [\% Mo] + 0.384 \cdot [\% Cu]) < 1,5.$

15 Preferiblemente, el contenido de níquel debería ser de al menos 26% en peso, más preferiblemente de al menos 28% en peso y del modo más preferido de al menos 30 ó 31% en peso. De manera apropiada, el límite superior para el contenido de níquel es de 34% en peso. El contenido de molibdeno puede ser de al menos 3,7% en peso y, de manera apropiada es de al menos 4,0% en peso. En particular, el más elevado es de 5,5% en peso. Un contenido apropiado de manganeso es de 3-6% en peso y especialmente de 4-6% en peso. Preferiblemente, el contenido de nitrógeno es de 0,20-0,40, más preferiblemente de 0,35-0,40% en peso. De manera apropiada, el contenido de cromo es de al menos 24. Se obtiene resultados particularmente favorables con un contenido de cromo máximo de 28% en peso, en particular como máximo 27% en peso. Preferiblemente, el contenido de cobre es como máximo de 1,5% en peso.

20 En la aleación en cuestión, es posible sustituir la cantidad de molibdeno, parcial o completamente, por volframio. No obstante, preferiblemente la aleación debe contener al menos 2% en peso de molibdeno.

25 La aleación de acuerdo con el invento puede contener una adición de ductilidad, formada por uno o más de los elementos Mg, Ce, Ca, B, La, Pr, Zr, Ti, Nd, preferiblemente en una cantidad total de como máximo 0,2%.

Descripción detallada del invento

30 La importancia de los elementos de aleación para el presente invento es la siguiente:

Níquel 25-35% en peso

35 Un elevado contenido de níquel homogeneiza el acero altamente aleado aumentando la solubilidad de Cr y Mo. El níquel estabilizador de la austenita evita la formación de fases, sigma, lave y chi no deseadas, que en gran medida forman los elementos de aleación cromo y molibdeno.

40 El níquel no sólo actúa como contra parte de cara a la precipitación de los elementos eliminados cromo y molibdeno, sino también como elemento importante de aleación para las aplicaciones de petróleo/gas, en las que es normal la presencia de ácido sulfídrico y cloruros. Elevados esfuerzos junto con entornos agresivos pueden provocar "craqueo por corrosión por esfuerzo" (SCC), que normalmente se menciona como "craqueo por corrosión por esfuerzo de sulfuro" (SSCC) en los entornos mencionados.

45 La aleación está basada en los elevados contenidos de níquel y cromo, ya que el efecto sinérgico de ellos ha sido considerado como más decisivo que la elevada concentración de molibdeno con respecto a la resistencia a SCC en entornos anaerobios con una mezcla de ácidos sulfídricos y cloruros.

50 También se ha considerado que un elevado contenido de níquel resulta favorable frente a la corrosión general en entornos reductores, lo que resulta ventajoso con respecto al entorno en fuentes de petróleo y de gas. Se ha obtenido una ecuación basada en los resultados de los ensayos de corrosión. La ecuación predice la velocidad de corrosión en un entorno reductor. De manera apropiada, la aleación debería satisfacer el requisito de:

55 $10 (2.53 - 0.098 \cdot [\% Ni] - 0.024 \cdot [\% Mn] + 0.034 \cdot [\% Cr] - 0.122 \cdot [\% Mo] + 0.384 \cdot [\% Cu]) < 1,5$

60 No obstante, una desventaja es que el níquel disminuye la solubilidad del nitrógeno en la aleación y deteriora la facilidad de trabajo en caliente, lo que provoca una limitación superior para el contenido de níquel de aleación.

65 El presente invento ha mostrado, no obstante, que puede permitirse un elevado contenido de níquel de acuerdo con lo anterior equilibrando el elevado contenido de níquel con los contenidos elevados de cromo y manganeso.

Cromo 23-30% en peso

65 Un elevado contenido de cromo es la base para un material resistente a la corrosión. Un modo rápido de clasificar los materiales respecto a la corrosión crateriforme en un entorno de cloruro es emplear la fórmula más ampliamente

ES 2 288 955 T3

aplicada de “equivalente resistente crateriforme” (PRE) = [%Cr] + 3,3x[%Mo] + 16x[%N], donde incluso los efectos positivos de molibdeno y nitrógeno resultan evidentes. Existen muchas variantes diferentes de la fórmula PRE, en particular es el factor de N el que difiere de una fórmula a otra, algunas veces también aparece el manganeso como elemento que hace disminuir el número PRE. Un elevado número PRE indica una elevada resistencia a la corrosión crateriforme en entornos de cloruro. Únicamente el nitrógeno disuelto en la matriz tiene una influencia favorable, a diferencia, por ejemplo de los nitruros. De hecho, fases no deseadas, tales como nitruros, pueden actuar como puntos de iniciación de los ataques de corrosión, razón por la cual el cromo es un elemento importante por su propiedad de aumentar la solubilidad del nitrógeno en la aleación. La siguiente fórmula es indicativa de la resistencia de la aleación a la corrosión crateriforme. Cuanto más elevado sea el valor, mejor. Se ha comprobado que esta fórmula predice mejor la resistencia a la corrosión de la aleación que la fórmula clásica de PRE.

La fórmula también explica, porqué es importante un contenido preferiblemente elevado de cromo en el presente invento, a diferencia del estado de la técnica. De acuerdo con la siguiente fórmula, en vez de una diferencia del factor de 3,3 entre molibdeno y cromo (de acuerdo con la fórmula de PRE clásica), el correspondiente factor se hace 2,3. El Ejemplo 1 presenta una comparación entre la temperatura crateriforme para la nueva aleación y UNS N08926, UNS S31254, ambos con elevados contenidos de molibdeno, y UNS N08028.

$$93.13 - 3.75 \times [\%Mn] + 6.25 \times [\%Cr] + 5.63 \times [\%N] + 14.38 \times [\%Mo] - 2.5 \times [\%Cu]$$

Como se ha mencionado anteriormente, además de la influencia frente a la corrosión crateriforme, el cromo presenta una influencia favorable frente a SCC junto con los ataques de ácido sulfídrico. Además, el cromo muestra una influencia positiva en el ensayo de Huey, que refleja la resistencia a la corrosión intergranular, es decir, corrosión en la que un material con bajo contenido en carbono ($C < 0,03\%$ en peso) experimenta sensitivación mediante tratamiento térmico a 600-800°C. Se ha comprobado que la presente aleación es altamente resistente. Realizaciones preferidas de acuerdo con el invento cumplen el requisito:

$$10^{(-0.441 \cdot 0.035 \times [\%Cr] - 0.308 \times [\%N] + 0.073 \times [\%Mo] + 0.022 \times [\%Cu])} \leq 0.10$$

Aleaciones que tienen una cantidad $\leq 0,09$ son particularmente preferidas.

A diferencia del cromo, el molibdeno aumenta la velocidad de corrosión. La explicación es la tendencia a la precipitación del molibdeno, que da lugar a fases no deseadas durante la sensitivación. Por consiguiente, se elige un elevado contenido de cromo a favor realmente de un elevado contenido de molibdeno, pero también con el fin de obtener una estabilidad estructural óptima para la aleación. Ciertamente, los elementos aleantes por un lado aumentan la tendencia a la precipitación, pero los ensayos muestran que el molibdeno presenta el doble de efecto que el cromo. En una fórmula de la estabilidad estructural obtenida empíricamente, de acuerdo con lo siguiente, el molibdeno presenta una influencia más negativa que el cromo. Preferiblemente, la aleación de acuerdo con el invento cumple con el requisito:

$$-8.135 - 0.16 \times [\%Ni] + 0.532 \times [\%Cr] - 5.129 \times [\%N] + 0.771 \times [\%Mo] - 0.414 \times [\%Cu] < 4$$

Molibdeno 3-6% en peso

Normalmente se lleva a cabo una gran adición de molibdeno a las austenitas modernas resistentes a la corrosión con el fin de aumentar la resistencia en general a los ataques de corrosión. Por ejemplo, su efecto favorable sobre la corrosión crateriforme en entornos de cloruro ha sido comprobado mediante la fórmula de PRE bien conocida, una fórmula que ha servido de guía para las aleaciones actuales. En el presente invento, también se aprecia el efecto favorable del molibdeno sobre la resistencia a la corrosión en fórmula desarrolladas particularmente para el comportamiento de este invento en entornos reductores y de erosión y en entornos de cloruro y crateriformes. De acuerdo con la fórmula anterior para la corrosión crateriforme, es importante acentuar que la influencia del molibdeno sobre la corrosión inducida por cloruro no es tan elevada como el estado de la técnica ha manifestado hasta el momento. En base a la experiencia, se sabe que las sinergias de los elevados contenidos de níquel y cromo resultan más decisivas que un elevado contenido en molibdeno, con respecto a la resistencia a la corrosión por esfuerzo en un entorno anaerobio con una combinación de ácidos sulfídricos.

ES 2 288 955 T3

La tendencia a la precipitación de molibdeno aporta un efecto negativo sobre la corrosión intergranular (entorno oxidante), cuando el elemento de aleación se encuentra enlazado en vez de la matriz. La aleación de acuerdo con el invento combina una muy elevada resistencia a la corrosión crateriforme con resistencia a ácidos, que la convierte en ideal para los intercambiadores de calor de la industria química. La resistencia de la aleación a ácidos (entorno reduedor) se describe mediante la siguiente fórmula para la corrosión general. Preferiblemente, la aleación debe cumplir el requisito:

$$10(3.338 + 0.049 \times [\% Ni] + 0.117 \times [\% Mn] - 0.111 \times [\% Cr] - 0.601 \times [\% Mo]) \leq 0.50$$

A partir de los diagramas se aprecia un claro aumento de la dureza, que muestra el necesario esfuerzo durante el tratamiento térmico para las variaciones de la aleación con elevado contenido en molibdeno con respecto a la de bajo contenido en molibdeno. La Figura 1 muestra la influencia negativa del molibdeno sobre el esfuerzo necesario durante el procesado en caliente para las variantes de aleación X y P. El esfuerzo es directamente proporcional a la carga necesaria, que se mide cuando la superficie de la muestra de ensayo se encuentra desafectada, es decir, justo antes del rebaje. La tracción se calcula a partir de la relación:

$$\sigma = F / A$$

σ : tracción [N/mm²]

F: fuerza [N]

A: superficie [mm²] (= fijo)

Una menor estabilidad estructural y las propiedades de procesado hacen que el contenido de molibdeno de la aleación, a pesar de que normalmente presenta una influencia favorable sobre la resistencia a la corrosión de la aleación, esté limitado como máximo a 6%, preferiblemente como máximo a 6,0% en peso.

Manganoso 3,0-6,0% en peso

El manganeso es de vital importancia para la aleación por tres razones. Se pretende que el producto final tenga una elevada resistencia, razón por la cual la aleación debe endurecerse por deformación plástica durante el procesado en frío. Se sabe que tanto el nitrógeno como el manganeso disminuyen la energía de falta de apilamiento, lo que a su vez conduce a dislocaciones en el material que disocian y forman los parciales de Shockley. Cuanto menor sea el defecto de apilado, mayor es la distancia entre los parciales de Shockley y mayor es el deslizamiento lateral de las dislocaciones, lo que hace que el material obtenga un mayor endurecimiento por deformación plástica. Sobre esta base, elevados contenidos de manganeso y nitrógeno resultan muy importantes para la aleación. Las gráficas de reducción, representadas en la Fig. 3, muestran un rápido endurecimiento por deformación plástica, cuando se compara la nueva aleación con aceros ya conocidos UNS N08926 y UNS N08028.

Además, el manganeso aumenta la solubilidad del nitrógeno en la masa fundida, lo que posteriormente contribuye para obtener un elevado contenido de manganeso. Únicamente el elevado contenido de cromo no aporta la solubilidad suficiente, ya que el contenido de níquel, que disminuye la solubilidad de nitrógeno, se eligió mayor que el contenido de cromo. La solubilidad del nitrógeno en la aleación puede predecirse termodinámicamente con la fórmula anterior. Un factor positivo para manganeso, cromo y molibdeno se muestra a partir de su efecto creciente sobre la solubilidad de nitrógeno.

$$-1.3465 + 0.0420 \times [\% Cr] + 0.0187 \times [\% Mn] + 0.0103 \times [\% Mo] - 0.0093 \times [\% Ni] - 0.0084 \times [\% Cu]$$

De manera apropiada, el valor debe ser mayor que -0,46 y menor que 0,32.

El tercer motivo para un contenido de manganeso dentro del intervalo para el presente invento es que, de manera sorprendente, un análisis de la carga iniciadora de fluencia llevada a cabo a temperatura elevada mostró el efecto mejorador del manganeso sobre la capacidad de procesado en caliente de la aleación. Cuanto más aleados están los aceros, más difíciles son de trabajar y más importantes se hacen las adiciones para mejorar la capacidad de procesado, lo que convierte a la producción en más simple y barata. La adición de manganeso supone una disminución de la dureza durante el procesado en caliente, lo que se deduce a partir del diagrama de la Fig. 2, lo que muestra el esfuerzo de deformación necesario durante el procesado en caliente para las variantes de aleación con alto y bajo contenido

ES 2 288 955 T3

en manganeso, respectivamente. El efecto positivo del manganeso sobre la tracción necesaria durante el procesado en caliente se demuestra aquí para las variantes S y P de la aleación. La tracción necesaria es directamente proporcional a la fuerza necesaria, que se mide cuando la superficie de la muestra de ensayo se encuentra desafectada, es decir, justo antes del rebaje. La tracción se calcula a partir de la relación:

5

$$\sigma = F / A$$

10 σ : tracción [N/mm²]

F: fuerza [N]

A: superficie [mm²] (= fijo)

15 La buena capacidad de procesado en caliente hace que la aleación sea excelente para la producción de tuberías, alambres y flejes, etc. No obstante, se encontró un efecto del manganeso ligeramente negativo sobre la ductilidad de la aleación, como se describe en la fórmula siguiente. Se ha estimado como más importante su efecto altamente positivo como elemento de aleación que disminuye la dureza durante el procesado en caliente. De manera apropiada, la aleación presenta una composición que aporta un valor de al menos 43 para la siguiente fórmula, preferiblemente un valor de al menos 44.

20

$$10 (2.059 + 0.00209 \times (\% Ni) - 0.017 \times (\% Mn) + 0.007 \times (\% Cr) - 0.65 \times (\% N) - 0.058 \times (\% Mo))$$

25

Parece ser que el manganeso es un elemento que disminuye la resistencia a la corrosión crateriforme de la aleación en entornos de cloruro. Se ha escogido un contenido óptimo de manganeso para la aleación, mediante el equilibrio entre la corrosión y la capacidad de procesado.

30

Preferiblemente, la aleación presenta una composición que, de acuerdo con la siguiente fórmula, permite obtener un límite de encendido de 1230.

35

$$10 (3.102 - 0.000298 \times (\% Ni) - 0.00123 \times (\% Mn) + 0.0015 \times (\% Cr) - 0.05 \times (\% N) - 0.00276 \times (\% Mo) - 0.00137 \times (\% Cu))$$

40

Nitrógeno 0-0,4% en peso

45

Igual que el molibdeno, el nitrógeno es un popular elemento de aleación en las austenitas modernas resistentes a la corrosión, con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión, pero también la resistencia mecánica de la aleación. Para el presente invento, resulta principal aumentar la resistencia mecánica mediante nitrógeno, que será aprovechado. Como se ha mencionado anteriormente, se obtiene un gran aumento de la resistencia durante la deformación en frío a medida que el manganeso disminuye la energía de falta de apilamiento de la aleación. El invento también aprovecha el hecho de que el nitrógeno aumenta la resistencia mecánica de la aleación como consecuencia de los átomos disueltos intersticiales, que provocan esfuerzos en la estructura cristalina. Una elevada resistencia resulta de importancia fundamental para las aplicaciones pretendidas tales como láminas, intercambiadores de calor, tuberías de producción, alambres - y muelles de flejes, cables de perforación, cables y también todo tipo de aplicaciones médicas. Mediante el empleo de un material altamente dúctil existe la posibilidad de obtener la misma resistencia, pero con menos material y consecuentemente con menos peso. Para los muelles, la tendencia para absorber la energía elástica es de importancia decisiva. La cantidad de energía elástica que los muelles pueden almacenar es de acuerdo con la siguiente relación

55

$$W = const \times \frac{\sigma^2}{E}$$

60

para muelles con esfuerzo de flexión

$$W = const \times \frac{\tau^2}{G}$$

65

para muelles con tensión de cizalladura.

ES 2 288 955 T3

donde σ representa el límite para la elasticidad al valor del esfuerzo de flexión, en la práctica el límite de fluencia bajo esfuerzo del material, E representa el módulo de elasticidad y G representa el módulo de cizalladura.

- Las constantes dependen de la forma del muelle. Independientemente del esfuerzo de flexión y de la tensión de cizalladura, existe la posibilidad de almacenar una elevada energía elástica con un elevado límite de fluencia bajo tensión y bajos módulos elástico y de cizalladura, respectivamente. Debido a las dificultades para medir el módulo elástico de un alambre enrollado en una bobina con cierta curvatura, se ha asumido a partir de la bibliografía un valor válido para UNS N08926 para las aleaciones mencionadas.

10

TABLA 1

	Φ (mm)	$R_{p0,2}$ (N/mm ²)	E (N/mm ²)	W
Variante B de la nueva aleación	3,2	1590	198 000	konstx12,8
Variante C de la nueva aleación	3,2	1613	198 000	konstx13,1
Variante E de la nueva aleación	3,2	1630	198 000	konstx13,4
UNS N08028	3,2	1300	198 000	Konstx8,5
UNS N08926	3,2	1350	198 000	Konstx9,2

30

El nitrógeno también tiene un efecto favorable sobre la resistencia a la corrosión crateriforme, tal como se ha mostrado anteriormente. En términos de estabilidad estructural, el nitrógeno puede actuar tanto en la dirección estabilizadora positiva como en la dirección negativa mediante la formación de nitruros de cromo.

35

Cobre 0-3% en peso

El efecto de la adición de cobre sobre las propiedades de corrosión del acero austenítico es dudoso. No obstante, parece claro que el cobre aumenta en gran medida la resistencia a la corrosión en ácido sulfúrico, que resulta muy importante en el campo de aplicación de la aleación. Durante el ensayo, el cobre se ha mostrado como un elemento favorable para la producción de tuberías, razón por la que la adición de cobre es particularmente importante para el material producido para aplicaciones de tuberías. No obstante, a partir de la experiencia se sabe que un elevado contenido de cobre junto con un elevado contenido de manganeso disminuye en gran medida la ductilidad en caliente, razón por la cual se determina el límite superior de cobre en 3% en peso. Preferiblemente, el contenido de cobre es como máximo de 1,5% en peso.

40

A continuación, se describirán algunas realizaciones de la aleación de acuerdo con el invento. Se pretende que éstas ilustren el invento, pero no deberían limitarlo.

45

Ejemplos

Las tablas siguientes muestran las composiciones para las aleaciones sometidas a ensayo de acuerdo con el invento y para algunas aleaciones bien conocidas, que se han mencionado anteriormente. Para las aleaciones bien conocidas, se aporta el intervalo que define la composición para el ensayo en esos casos, en los que se usaron para el ensayo.

60

65

ES 2 288 955 T3

TABLA 2

Designación	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N
A	0,009	0,28	5,04	26,4	30,49	5,78	0,025	0,372
B	0,011	0,27	5,1	26,5	33,7	5,9	0,011	0,38
C	0,008	0,27	4,95	26,7	30,77	5,22	0,011	0,357
E	0,01	0,28	4,73	27,2	30,69	4,47	0,011	0,354
I*	0,015	0,22	1,03	27,71	34,86	3,97	0,5	0,41
P*	0,015	0,24	1,07	26,91	30,77	6,41	1,18	0,22
S	0,015	0,22	5,57	26,11	30,3	6,2	1,15	0,2
T	0,017	0,26	2,97	26,18	30,87	5,86	1,16	0,29
X*	0,0147	0,24	1,14	27,72	29,87	3,91	1,48	0,25

* Fuera de las reivindicaciones

TABLA 3

Designación	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N
UNS N08028	≤ 0,020	≤ 1	≤ 2	27	30	3	1	0,06
UNS N08926	≤ 0,02	≤ 1	≤ 1	20	25	6,5	1	0,2
UNS S31254	≤ 0,020	≤ 0,80	≤ 1,00	19,5- 20,5	17,5- 18,5	6,00- 6,50	0,50- 1,00	0,18- 0,22
UNS N08367	≤ 0,030	≤ 1,00	≤ 2,00	20,0- 22,0	23,5- 25,5	6,00- 7,00		0,18- 0,25
UNS S32654	≤ 0,020	≤ 0,50	2,00- 4,00	24,0- 25,0	21,0- 23,0	7,00- 8,00	0,30- 0,60	0,45- 0,55
UNS S31603	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	16,0- 18,0	10,0- 14,0	2,00- 3,00		
UNS S31803	≤ 0,030	≤ 1,00	≤ 2,00	21,0- 23,0	4,50- 6,50	2,50- 3,50	0,10- 0,20	0,10- 0,20
UNS S32750	≤ 0,030	≤ 0,80	≤ 1,20	24,0- 26,0	6,00- 8,00	3,00- 5,00	0,24- 0,32	0,24- 0,32

Ejemplo 1

Se llevaron a cabo medidas de la corrosión crateriforme en FeCl_3 6% en peso de acuerdo con ASTM G 48 sobre tres aleaciones de acuerdo con el invento y tres aleaciones comparativas. La temperatura más alta posible es 100°C con respecto al punto de ebullición de la disolución.

ES 2 288 955 T3

TABLA 4

	Muestra de ensayo procesada en frío al 60%, molida de acuerdo con la especificación ASTM G48	Muestra de tubería producida con diferentes grados de procesado en frío. Como acabado producido	Muestra de ensayo recocida, molida de acuerdo con la especificación en ASTM G48
Nueva aleación A	> 100°C ¹		
Nueva aleación I*	100°C ¹		
Nueva aleación T	100°C ¹		
UNS N08028		47°C ²	55°C ⁴
UNS N08926		67,5°C ¹	
UNS S31254		67,5°C ³	87°C ⁴
*Fuera de las reivindicaciones			
¹ Media de 2 ensayos			
² Media de 12 ensayos			
³ Media de 22 ensayos			
⁴ Valores de hoja de datos editada por Sandvik Steel y papel de Avesta Sheffield respectivamente			

Comparando los tres acabados de ensayo distintos, la muestra de ensayo procesada en frío molida de acuerdo con la especificación en ASTM G48, la muestra de ensayo recocida molida de acuerdo con la especificación en ASTM G48 y la muestra de tubería con la superficie existente, se espera obtener la temperatura más elevada para la muestra de ensayo recocida con superficie molida. Después de esa, sigue la muestra de ensayo procesada en frío con superficie molida y el ensayo más tenaz, donde se espera la temperatura más baja, y es donde se llevó a cabo el receptáculo de ensayo a partir de las tuberías procesadas en frío con la superficie existente.

Ejemplo 2

Las Fig. 1 y 2 muestran la tracción necesaria para procesar en caliente la presente aleación, a diferentes contenidos de manganeso y molibdeno. La Fig. 1 demuestra el efecto negativo del molibdeno sobre la tracción necesaria para la variante X y P. La Fig. 2 demuestra el efecto positivo del manganeso sobre la tracción necesaria para la variante S y P.

Ejemplo 3

La Fig. 3 muestra el aumento considerablemente mayor en el esfuerzo final del procesado en caliente de las presentes aleaciones, variantes B, C y E, en comparación con los bien conocidos UNS N08028 y UNS N08926.

Ejemplo 4

En los diagramas de las Fig. 4 y 5 se observan las propiedades esenciales para los alambres y los cables de la aplicación.

El diagrama de la Fig. 1 muestra la carga que, superando el peso muerto, puede soportar un alambre de la nueva aleación en comparación con un alambre producido a partir de la aleación bien conocida UNS N08028, en función de la longitud del alambre.

Se ha estimado la densidad de las aleaciones como $\rho = 8000 \text{ kg/m}^3$.

Se ha aproximado la aceleración de la gravedad a $g = 9,8 \text{ m/s}^2$.

Un alambre largo tiene un peso muerto evidente, que actúa sobre el alambre. Normalmente, este peso muerto es soportado por las ruedas con curvatura variable, lo que además aumenta el esfuerzo que soporta el alambre. Cuanto menor sea el radio de curvatura de la rueda, mayor es la tensión de flexión sobre el alambre. Al mismo tiempo, un menor diámetro de alambre da lugar a una curvatura mayor. El diagrama de la Fig. 5 muestra la carga, incluyendo el peso muerto y la tensión de flexión, que puede soportar el alambre de la nueva aleación en comparación con la aleación bien conocida UNS N08028, en función del diámetro de la roldana.

ES 2 288 955 T3

Se ha estimado el módulo de elasticidad de ambas aleaciones en $E = 198\,000 \text{ MPa}$.

Los cálculos para la elaboración del diagrama se han llevado a cabo bajo el supuesto de que la caída del esfuerzo es elásticamente lineal y la carga máxima sobre rodamiento se determina mediante el límite de fluencia del material 5 ($R_p 0,2$).

Ejemplo 5

10 La Tabla 5 siguiente muestra los valores calculados para las correlaciones discutidas anteriormente I-IX de acuerdo con:

15 **I. Estabilidad estructural =**

$$-8.135 - 0.16 \cdot [\% \text{Ni}] + 0.532 \cdot [\% \text{Cr}] - 5.129 \cdot [\% \text{N}] + 0.771 \cdot [\% \text{Mo}] - 0.414 \cdot [\% \text{Cu}]$$

20 **II. Ductilidad en caliente =**

$$10^{(2.059 + 0.00208 \cdot [\% \text{Ni}] - 0.017 \cdot [\% \text{Mn}] + 0.007 \cdot [\% \text{Cr}] - 0.68 \cdot [\% \text{N}] - 0.095 \cdot [\% \text{Mo}])}$$

25 **III. Límite de encendido =**

$$10^{(3.102 - 0.000296 \cdot [\% \text{Ni}] - 0.00123 \cdot [\% \text{Mn}] + 0.0018 \cdot [\% \text{Cr}] - 0.05 \cdot [\% \text{N}] - 0.00276 \cdot [\% \text{Mo}] - 0.00137 \cdot [\% \text{Cu}])}$$

30 **IV. Corrosión general (resistencia a ácidos) =**

$$10^{(3.338 + 0.049 \cdot [\% \text{Ni}] + 0.117 \cdot [\% \text{Mn}] - 0.111 \cdot [\% \text{Cr}] - 0.601 \cdot [\% \text{Mo}])}$$

35 **V. Corrosión general (entornos reductores) =**

$$10^{(2.53 - 0.098 \cdot [\% \text{Ni}] - 0.024 \cdot [\% \text{Mn}] + 0.034 \cdot [\% \text{Cr}] - 0.122 \cdot [\% \text{Mo}] + 0.384 \cdot [\% \text{Cu}])}$$

40 **VI. Corrosión intergranular (entornos oxidantes) =**

$$10^{(-0.441 - 0.035 \cdot [\% \text{Cr}] - 0.308 \cdot [\% \text{N}] + 0.073 \cdot [\% \text{Mo}] + 0.022 \cdot [\% \text{Cu}])}$$

45 **VII. Corrosión crateriforme =**

$$93.13 - 3.75 \times [\% \text{Mn}] + 6.25 \times [\% \text{Cr}] + 5.63 \times [\% \text{N}] + 14.38 \times [\% \text{Mo}] - 2.5 \times [\% \text{Cu}]$$

50 **VIII. PRE = [%Cr]+3,3x[%Mo]+16[%N]**

55 **IX. Solubilidad de nitrógeno = $-1,3465 + 0,0420 \times [\% \text{Cr}] + 0,0187 \times [\% \text{Mn}] + 0,103$**

60 **$\times [\% \text{Mo}] - 0,0093 \times [\% \text{Ni}] - 0,0084 \times [\% \text{Cu}]$**

65 En la Tabla 5 también se muestran los valores preferidos para las diferentes correlaciones.

ES 2 288 955 T3

Tabla 5

Relación	A	B	C	E	I*	P*	S	T	X*	Valor preferido
I	3,57	3,17	3,34	3,05	1,78	4,58	4,19	3,40	2,95	< 4
II	44,94	44,36	49,90	56,13	65,37	61,56	53,85	54,54	81,68	> 43
III	125,3	1230,8	1243,3	1252,7	1258,5	1263,7	1249,3	1248,0	1282,4	> 1230
IV	0,104	0,125	0,211	0,489	0,507	0,014	0,071	0,059	0,322	≤ 0,5
V	0,420	0,195	0,469	0,620	0,548	1,188	1,000	1,133	4,066	< 1,5
VI	0,09	0,09	0,08	0,07	0,06	0,11	0,12	0,10	0,07	≤ 0,10
VII	324,4	326,6	318,5	311,6	320,6	347,8	322,8	328,6	316,0	
VIII	51,4	52,1	49,6	47,6	47,4	51,6	49,8	50,2	44,6	> 44
IX	-0,386	-0,391	-0,365	-0,355	-0,451	-0,426	-0,373	-0,428	-0,411	> -0,46

* Fuera de las reivindicaciones

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

ES 2 288 955 T3

REIVINDICACIONES

1. Una aleación austenítica que tiene la siguiente composición, en porcentaje en peso:

5	Cr	23-30
10	Ni	25-35
15	Mo	3-6, opcionalmente Mo parcialmente sustituido por volframio, en el que al menos se incluye 2% en peso de molibdeno.
20	Mn	3-6
25	N	0-0,40
30	C	Hasta 0,05
35	Si	Hasta 1,0
40	S	Hasta 0,02
45	Cu	Hasta 3,0
50	de manera opcional contiene una adición de ductilidad, formada por uno o más de los elementos Mg, Ce, Ca, B, La, Pr, Zr, Ti, Nd en una cantidad total máxima de 0,2% en peso, y el resto hierro e impurezas que aparecen normalmente y adiciones, mientras que los contenidos se ajustan para satisfacer la siguiente condición:	

$$10(2.53 - 0.098 \cdot [\% Ni] - 0.024 \cdot [\% Mn] + 0.034 \cdot [\% Cr] - 0.122 \cdot [\% Mo] + 0.384 \cdot [\% Cu]) < 1,5.$$

35 2. La aleación austenítica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el contenido de níquel es de al menos 26% en peso, preferiblemente de al menos 28% en peso y del modo más preferido de 31-34% en peso.

40 3. La aleación austenítica de la reivindicación 1 ó 2, en la que el contenido de molibdeno es de 4-0-6,0% en peso, preferiblemente de 4,0-5,5% en peso.

45 4. La aleación austenítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de manganeso es de 4-6% en peso.

50 5. La aleación austenítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de nitrógeno es de 0,20-0,40% en peso; preferiblemente de 0,35-0,40% en peso.

55 6. La aleación austenítica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de cromo es de 23-28% en peso, preferiblemente de 24-28% en peso.

60 7. La aleación austenítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que los contenidos de los elementos satisfacen la siguiente condición:

$$10(-0.441 - 0.035 \cdot [\% Cr] - 0.308 \cdot [\% Ni] + 0.073 \cdot [\% Mo] + 0.022 \cdot [\% Cu]) \leq 0,10 \text{ preferiblemente} \leq 0,09.$$

65 8. La aleación austenítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que los contenidos de los elementos satisfacen la siguiente condición:

$$10(3.102 - 0.000298 \cdot [\% Ni] - 0.00123 \cdot [\% Mn] + 0.0015 \cdot [\% Cr] - 0.05 \cdot [\% Ni] - 0.00278 \cdot [\% Mo] - 0.00137 \cdot [\% Cu]) > 1230.$$

ES 2 288 955 T3

9. La aleación austenítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que los contenidos de los elementos satisfacen la siguiente condición:

5 $10 \cdot (2,058 + 0,00209 \cdot [\% Ni] - 0,017 \cdot [\% Mn] + 0,007 \cdot [\% Cr] \cdot 0,68 \cdot [\% Ni] - 0,058 \cdot [\% Mo]) > 43.$

10 10. La aleación austenítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que los contenidos de los elementos satisfacen la siguiente condición:

10
$$\begin{aligned} 15 & -0,46 < (-1,3465 + 0,0420 \times [\% Cr] + 0,0187 \times [\% Mn] + 0,0103 \times [\% Mo] - \\ & 0,0083 \times [\% Ni] - 0,0084 \times [\% Cu]) < -0,32 \end{aligned}$$

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

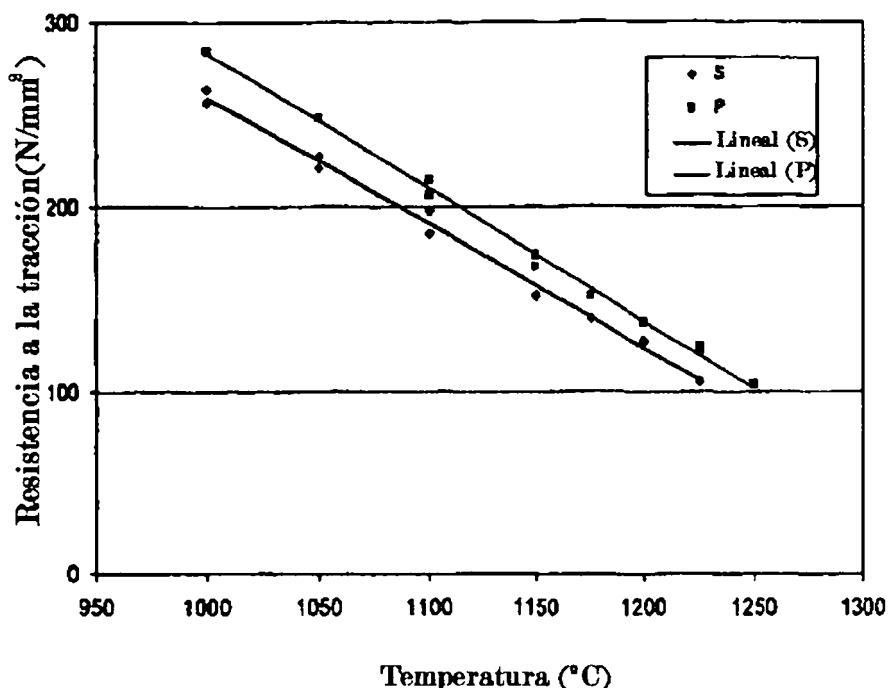


Fig. 2

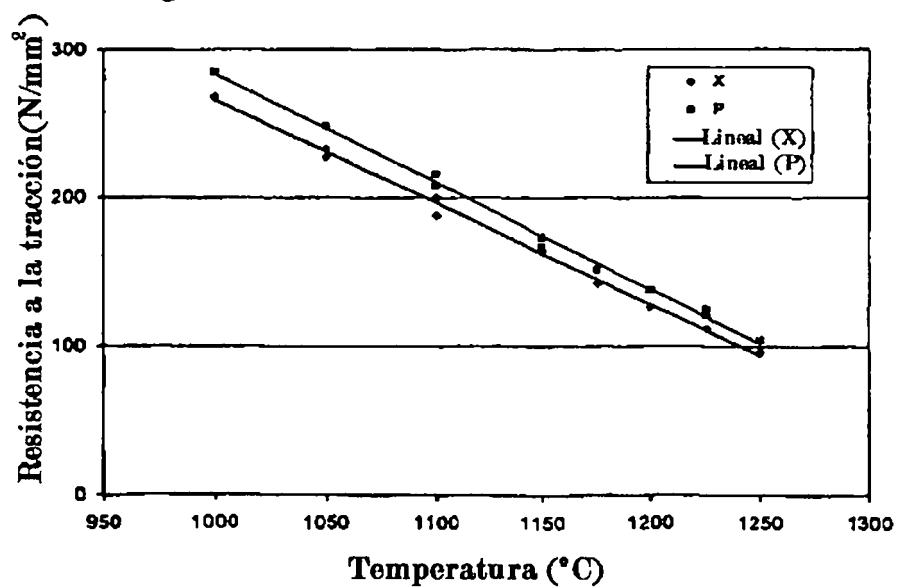
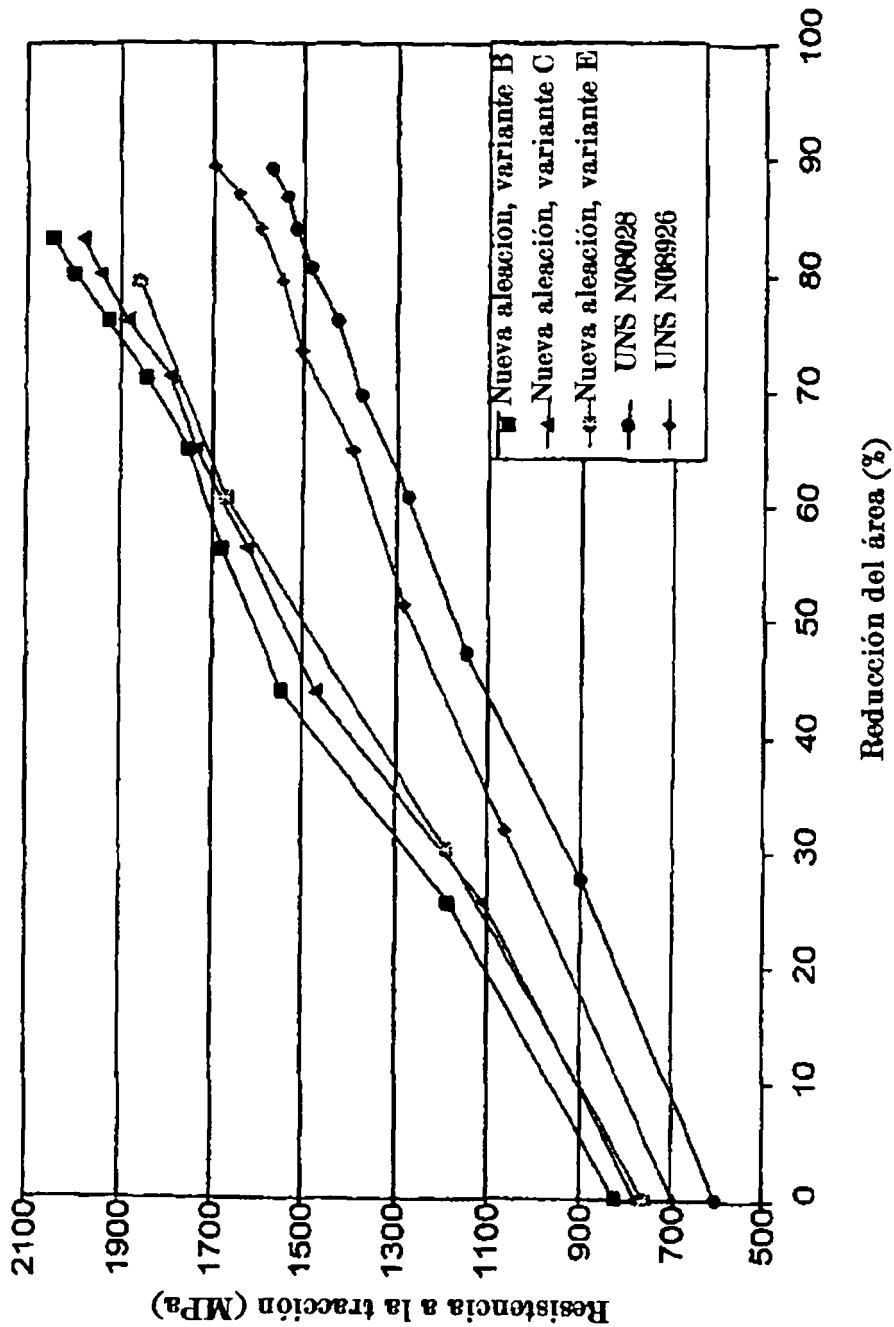


Fig. 3



ES 2 288 955 T3

Fig. 4

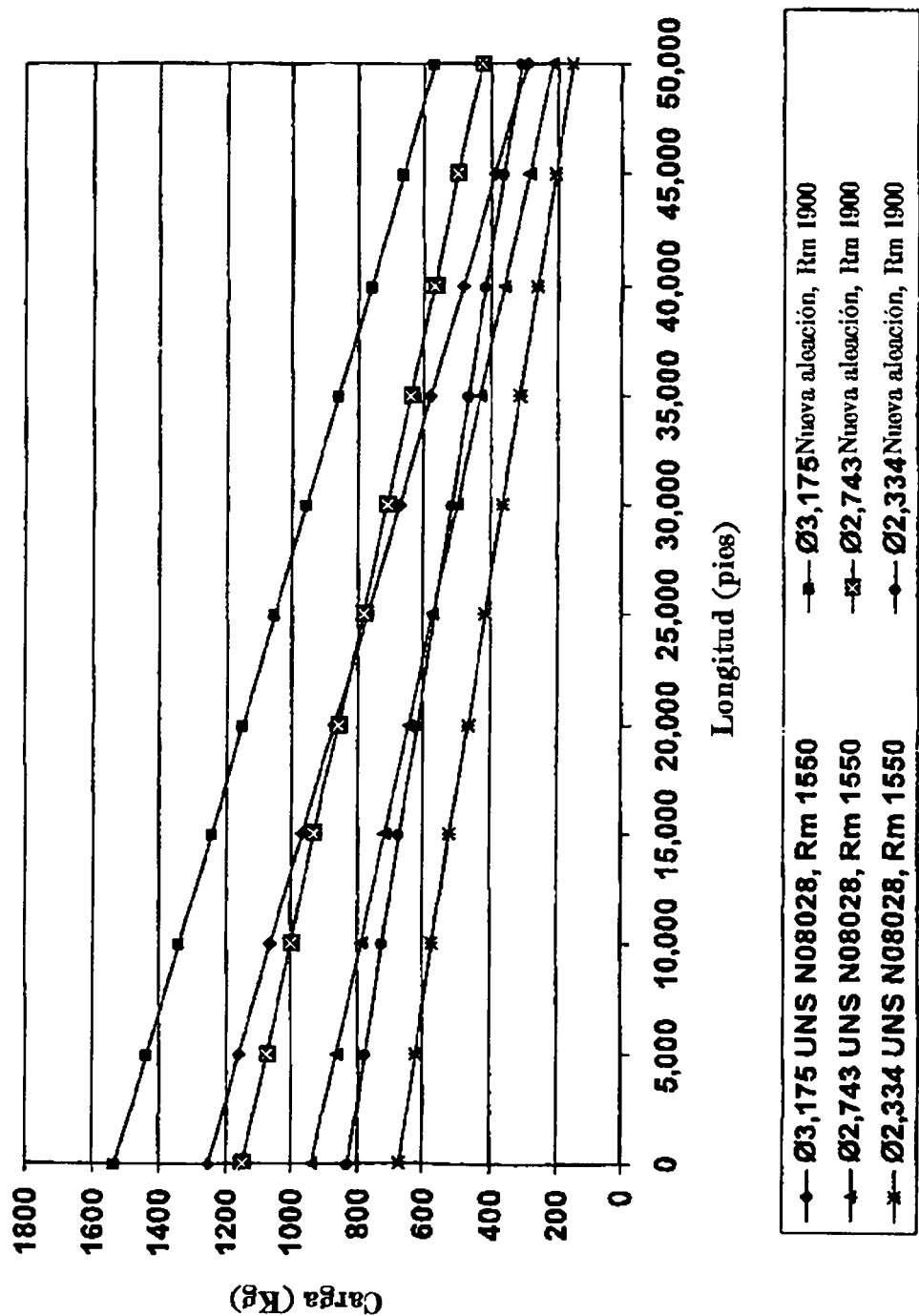


Fig. 5

