



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 088**

51 Int. Cl.:
C22C 38/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **06113879 .8**

86 Fecha de presentación : **02.09.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1722002**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.2006**

54 Título: **Aleación de acero dúplex.**

30 Prioridad: **02.09.2001 SE 0102931**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2008

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

72 Inventor/es: **Sundström, Ann;**
Nyström, Anna-Lena y
Kangas, Pasi

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 300 088 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.

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a una aleación de acero inoxidable, más específicamente, a una aleación dúplex de acero inoxidable con una matriz ferrítico-austenítica y con una alta resistencia a la corrosión en combinación con buena estabilidad estructural y aptitud para ser trabajada en caliente, particularmente un acero inoxidable dúplex con un contenido en ferrita de 45-60% en volumen y una composición bien equilibrada, que imparte al material propiedades resistentes a la corrosión que hacen que sea más adecuado para uso en ambientes que contienen cloruro que lo que antes se consideraba que era posible.

Antecedentes de la invención

Durante los últimos años, los ambientes en los que se han usado los materiales metálicos resistentes a la corrosión se han hecho más agresivos y han aumentado los requerimientos en cuanto a sus propiedades frente a la corrosión así como sobre sus propiedades mecánicas. Las aleaciones de acero dúplex, que se establecieron como alternativa hasta que se usaron como calidades de acero tales como, por ejemplo, aceros austeníticos altamente aleados, aleaciones de base níquel u otros aceros de alta aleación, no están exentas de este desarrollo.

Una medida establecida de la resistencia a la corrosión en medios que contienen cloruro es el denominado equivalente de la resistencia a picaduras (abreviado, PRE) que se define como

$$25 \quad \text{PRE} = \% \text{ Cr} + 3,3\% \text{ Mo} + 16\% \text{ N}$$

en el que los porcentajes para cada elemento se refieren a porcentajes en peso.

Un valor numérico más alto indica una mejor resistencia a la corrosión, en particular, frente a la corrosión por picadura. Los elementos de aleación esenciales que afectan a esa propiedad son, de acuerdo con la fórmula, Cr, Mo y N. Se puede ver un ejemplo de tal calidad de acero en la patente EP0220141, que por referencia se incluye en esta descripción. Esta calidad de acero con la designación SAF2507 (UNS S32750) principalmente está aleada con contenidos altos de Cr, Mo y N. Consecuentemente se ha desarrollado en consideración a esta propiedad con toda la buena resistencia en medios con cloruro anteriormente mencionada.

Recientemente, los elementos Cu y W han demostrado ser adiciones aleantes eficientes para optimizar las propiedades del acero frente a la corrosión en medios con cloruro. El elemento W se ha usado luego como sustituto de una parte del Mo como, por ejemplo, en la aleación comercial DP3W (UNS S39274) o Zeron 100, que contienen, respectivamente, 2,0% y 0,7% de W. La última aleación contiene incluso 0,7% de Cu con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión de la aleación en ambientes ácidos.

La adición del elemento aleante wolframio condujo a desarrollar la medida de la resistencia a la corrosión y, por ello, a pasar de la fórmula de PRE a la fórmula de PREW, que también hace que sea más clara la relación entre la influencia del Mo y el W sobre la resistencia a la corrosión de las aleaciones:

$$\text{PREW} = \% \text{ Cr} + 3,3(\% \text{ Mo} + 0,5\% \text{ W}) + 16\% \text{ N}$$

tal como se describe, por ejemplo, en la patente EP 0545753. Esta publicación se refiere a una aleación dúplex de acero inoxidable con propiedades frente a la corrosión mejoradas en general.

Las calidades de acero antes descritas tienen un número PRE que, independientemente del método de cálculo, que está por encima de 40.

De las aleaciones con buena resistencia a la corrosión en ambientes con cloruro se mencionará también la SAF 2906, cuya composición aparece en la patente EP 0 708 845. Esta aleación, que se caracteriza por contenidos de Cr y N más altos en comparación con los de por ejemplo, SF2507, ha revelado ser especialmente adecuada para uso en medios en que es importante la resistencia a la corrosión intergranular y la corrosión en carbamato amónico, pero también tiene una gran resistencia a la corrosión en medios que contienen cloruro.

El documento US-A-4 985 091 describe una aleación prevista para uso en medios con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, en los que principalmente se produce corrosión intergranular. Está previsto principalmente como alternativa a los aceros austeníticos usados recientemente.

El documento US-A-6 048 413 describe un acero inoxidable dúplex como alternativa a aceros inoxidables austeníticos, previsto para uso en medios que contienen cloruro.

ES 2 300 088 T3

La desventaja de las aleaciones descritas en lo que antecede, todas ellas con números PRE altos, es la aparición de precipitados intermetálicos duros y frágiles en el acero, como, por ejemplo, la fase sigma, especialmente después de tratamiento térmico, como puede ser, por ejemplo, la soldadura en una posterior elaboración. Ello da por resultado un material más duro con una peor aptitud para ser trabajado y, finalmente, una resistencia a la corrosión deteriorada.

Con el fin de mejorar, entre otros aspectos, la resistencia de los aceros inoxidable dúplex a la corrosión por picaduras, se requiere un aumento del número PRE de la fase ferrita y de la fase austenita, sin que por ello se arriesgue la estabilidad estructural o la aptitud del material para ser trabajado. Si la composición de las dos fases no es equivalente en cuanto a los componentes de aleación activos, una fase se hace más sensible a la corrosión por picaduras o en resquicios. Consecuentemente, la fase que es más sensible a la corrosión controla la resistencia de la aleación, mientras que la estabilidad estructural está controlada por la fase más aleada.

Sumario de la invención

Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una aleación dúplex de acero inoxidable que tenga una alta resistencia a la corrosión en combinación con unas propiedades mecánicas mejoradas y que sea muy apropiada para uso en ambientes en los que se requiere una alta resistencia a la corrosión general y a la corrosión localizada, como puede ser, por ejemplo, en medios que contienen cloruro.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar una aleación dúplex de acero inoxidable con un contenido de ferrita en el intervalo de 40 a 65% en volumen y un número PRE de como mínimo entre 46 y 50 tanto en la fase ferrita como en la fase austenita, y con una relación óptima entre el PRE de la austenita y el PRE de la ferrita en el intervalo de 0,90 a 1,15; preferiblemente entre 0,9 y 1,05.

Es otro objetivo más de la presente invención proporcionar una aleación dúplex de acero inoxidable con una temperatura crítica de corrosión por picadura (abreviadamente CPT) cuyo valor sea superior a 90°C, preferiblemente superior a 95°C, y una temperatura crítica de corrosión en resquicios (abreviadamente CCT) cuyo valor sea como mínimo de 50°C en FeCl₃ al 6%, preferiblemente de como mínimo 60°C en FeCl₃ al 6%.

Asimismo es otro objetivo de la invención proporcionar una aleación con una resistencia al impacto de como mínimo 100J a temperatura ambiente y un alargamiento a tracción de como mínimo 25% a temperatura ambiente.

Por su alto contenido de elementos aleantes, el material de acuerdo con la presente invención presenta una aptitud para ser trabajado notablemente buena, en particular para ser trabajado en caliente y, por tanto, será muy adecuado para uso en, por ejemplo, la producción de barras, tubos tales como tubos soldados y sin costura, chapa, fleje, alambre, alambre para soldadura, partes constructivas de, por ejemplo, bombas, válvulas, juntas y acoplamientos con el acero de acuerdo con la reivindicación 1.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa los valores de CPT de los ensayos efectuados con coladas de ensayo según el ensayo ASTM G48C modificado en disolución "Green Death" en comparación con los aceros dúplex SAF2507, SAF 2906 así como con el acero austenítico altamente aleado 654SMO.

La Figura 2 presenta valores de CPT determinados con ayuda del ensayo ASTM G48C modificado en disolución "Green Death" para coladas de ensayo, en comparación con el acero dúplex SAF2507 así como el acero austenítico 654SMO.

La Figura 3 representa la cantidad media de erosión en mm/año en HCl al 2% a la temperatura de 75°C.

La Figura 4 representa los resultados del ensayo de ductilidad en caliente para la mayoría de las coladas.

Descripción detallada de la invención

Un trabajo sistemático de desarrollo ha revelado sorprendentemente que, por medio de una combinación bien equilibrada de los elementos Cr, Mo, Ni, N, Mn y Co, se puede obtener una aportación óptima de los elementos en la ferrita y la austenita, lo que proporciona un material muy resistente a la corrosión con sólo una cantidad insignificante de fase sigma en el material. El material también alcanza una buena aptitud para ser trabajado, lo que permite extruir tubos sin costura. Se pone de manifiesto que, con la intención de obtener una combinación de alta resistencia a la corrosión junto con buena estabilidad estructural, se requiere en el material una combinación mucho más ajustada de los elementos aleantes. De acuerdo con la reivindicación 1 se consigue alcanzar estos objetivos:

El carbono (C) tiene una solubilidad limitada en la ferrita y en la austenita. La solubilidad limitada implica un riesgo de precipitación de carburos de cromo y, por tanto, su contenido no debe exceder 0,03% en peso, preferiblemente 0,02% en peso.

El silicio (Si) se utiliza como agente desoxidante en la producción de acero, así como porque aumenta la fluidez durante la producción y la soldadura. Sin embargo, contenidos demasiado altos de Si conducen a la precipitación de

ES 2 300 088 T3

fases intermetálicas no deseadas, por lo que su contenido se limita a un máximo de 0,5% en peso, preferiblemente a un máximo de 0,3% en peso.

El manganeso (Mn) se añade con el fin de aumentar la solubilidad del N en el material. Sin embargo, se ha visto que el Mn sólo tiene una influencia limitada sobre la solubilidad del nitrógeno en el tipo de aleación en cuestión. Se han encontrado otros elementos con una mayor influencia sobre la solubilidad. Además, el Mn en combinación con altos contenidos de azufre puede dar lugar a la formación de sulfuros de manganeso, que actúan como puntos de iniciación de la corrosión por picadura. Por tanto, el contenido de manganeso se debe limitar a entre 0 y 3,0% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 1,2% en peso.

El cromo (Cr) es un elemento muy activo para mejorar la resistencia frente a la mayoría de tipos de corrosión. Además, un alto contenido de cromo supone que se obtiene una buena solubilidad del N en el material. Así, es deseable mantener el contenido de Cr tan alto como sea posible con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión. Para lograr muy buenos valores de resistencia a la corrosión, el contenido de cromo debe ser de, como mínimo, 24,0% en peso, preferiblemente, de 27,0-29,0% en peso. Sin embargo, altos contenidos de Cr aumentan el riesgo de precipitación de compuestos intermetálicos, por cuyo motivo el contenido de cromo se debe limitar a un máximo de hasta 30,0% en peso.

El níquel (Ni) se usa como elemento estabilizador de la austenita y se añade en contenidos adecuados con el fin de obtener el contenido deseado de ferrita. Para obtener la relación deseada entre la fase austenítica y la ferrítica entre 40-65% en volumen de ferrita, se requiere una adición de entre 4,9 y 10,0% en peso de níquel, preferiblemente de entre 4,9 y 8,0% en peso.

El molibdeno (Mo) es un elemento activo que mejora la resistencia a la corrosión en medios con cloruro así como, preferiblemente, en ácidos reductores. Un contenido demasiado alto de Mo en combinación con contenidos altos de Cr implica el riesgo de que aumente la precipitación de compuestos intermetálicos. El contenido de Mo en la presente invención debe estar en el intervalo de 3,0-5,0% en peso, preferiblemente de 3,6-4,7% en peso, en particular, de 4,0-4,3% en peso.

El nitrógeno (N) es un elemento muy activo que aumenta la resistencia a la corrosión, la estabilidad estructural así como la resistencia mecánica del material. Además, un contenido alto de N mejora la restauración de la austenita después de soldadura, lo que da buenas propiedades en la junta soldada. Para obtener un buen efecto del N, debería añadirse al menos 0,28% en peso de N. A contenidos altos de N, aumenta el riesgo de precipitación de nitruros de cromo, especialmente cuando simultáneamente el contenido de cromo es alto. Además, un alto contenido de N implica que el riesgo de porosidad aumenta debido a que se excede la solubilidad del nitrógeno en el material fundido. Por estas razones, el contenido de N se debe limitar a un máximo de 0,5% en peso, preferiblemente se añade > 0,35% a 0,45% en peso.

El boro (B) se añade con el fin de aumentar la aptitud para trabajado en caliente del material. A un contenido demasiado alto de boro, la soldabilidad así como la resistencia a la corrosión se pueden deteriorar. Por tanto, el contenido de boro se debe limitar a 0,0030% en peso.

El azufre (S) influye negativamente sobre la resistencia a la corrosión al formar sulfuros solubles. Además, la aptitud para ser deformado en caliente se deteriora, por lo que el contenido de azufre se debe limitar a un máximo de 0,010% en peso.

El cobalto (Co) se añade con el fin de mejorar más la estabilidad estructural, así como la resistencia a la corrosión. El Co es un elemento estabilizador de la austenita. Para obtener el efecto, debe añadirse al menos 0,5% en peso, preferiblemente al menos 1,5% en peso. Debido a que el cobalto es un elemento relativamente caro, la adición de cobalto está limitada a un máximo de 3,5% en peso.

El wolframio aumenta la resistencia a la corrosión por picadura y en resquicio. Pero la adición de contenidos demasiado altos de W en combinación con contenidos de Cr así como de Mo altos significa riesgo de que aumente la precipitación de compuestos intermetálicos. El contenido de W en la presente invención debe estar en el intervalo de 0-3,0% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 1,8% en peso.

El cobre se añade con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión general en medios ácidos tales como ácido sulfúrico. Al mismo tiempo, el Cu tiene influencia sobre la estabilidad estructural. Sin embargo, unos contenidos altos de Cu implican que se excederá la solubilidad en estado sólido. Por tanto, el contenido de Cu debe limitarse a un máximo de 2,0% en peso, preferiblemente de entre 0,5 y 1,5% en peso.

El rutenio (Ru) se añade para aumentar la resistencia a la corrosión. Debido a que el rutenio es un elemento muy caro, el contenido debe limitarse a un máximo de 0,3% en peso, preferiblemente a más de 0 y hasta 0,1% en peso.

El aluminio (Al) y el calcio (Ca) se usan como agentes desoxidantes en la producción de acero. El contenido de Al se debe limitar a un máximo de 0,03% en peso con el fin de limitar la formación de nitruros. El Ca ejerce un efecto favorable sobre la ductilidad en caliente. Pero el contenido de Ca debe limitarse a 0,010% en peso con el fin de evitar una cantidad no deseada de escoria.

ES 2 300 088 T3

El contenido de ferrita es importante para obtener unas buenas propiedades mecánicas y una buena soldabilidad. Desde el punto de vista de la corrosión y la soldabilidad, es deseable un contenido de ferrita entre 40-65% para obtener buenas propiedades. Además, contenidos altos de ferrita implican que se deteriore la resistencia al impacto a bajas temperaturas así como el riesgo de que se deteriore la resistencia a la fragilidad inducida por hidrógeno. El contenido de ferrita, por tanto, es de 40-65% en volumen preferiblemente de 42-60% en volumen, en particular de 45-55% en volumen.

Descripción de realizaciones preferidas

En los ejemplos siguientes se presenta la composición de varias coladas de ensayo, que ilustran el efecto de diferentes elementos de aleación sobre las propiedades. La colada 605182 representa una composición de referencia y, consecuentemente, no es parte del campo de esta invención. Las restantes coladas no deben considerarse como limitativas de la invención, sino sólo ejemplos específicos de las coladas, que ilustran la invención de acuerdo con las reivindicaciones.

Los números o valores PRE consideran siempre cantidades calculadas de acuerdo con la fórmula de PREW, aunque esto no se mencione explícitamente.

Ejemplo 1

Las coladas de ensayo de acuerdo con este ejemplo se produjeron colando en laboratorio lingotes de 170 kg que luego se forjaron en caliente a barras redondas. Éstas se extruyeron a barras (redondas y planas), extrayéndose de las redondas el material de ensayo. Las barras planas se recoció antes de realizar una laminación en frío, después de la cual se tomó más material para ensayos. Desde el punto de vista de la ingeniería de materiales, el proceso se puede considerar representativo para la preparación a mayor escala, por ejemplo para la producción de tubos sin costura por el procedimiento de extrusión, seguido de laminación en frío. La Tabla 1 presenta la composición del primer lote de coladas de ensayo.

TABLA 1

Composición de coladas de ensayo, % en peso

Colada	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Co	V	La	Ti	N
605193	1,03	27,90	8,80	4,00	0,01	0,02	0,04	0,01	0,01	0,36
605195	0,97	27,90	9,80	4,00	0,01	0,97	0,55	0,01	0,35	0,48
605197	1,07	28,40	8,00	4,00	1,00	1,01	0,04	0,01	0,01	0,44
605178	0,91	27,94	7,26	4,01	0,99	0,10	0,07	0,01	0,03	0,44
605183	1,02	28,71	6,49	4,03	0,01	1,00	0,04	0,01	0,04	0,28
605184	0,99	28,09	7,83	4,01	0,01	0,03	0,54	0,01	0,01	0,44
605187	2,94	27,74	4,93	3,98	0,01	0,98	0,06	0,01	0,01	0,44
605153	2,78	27,85	6,93	4,03	1,01	0,02	0,08	0,02	0,01	0,34
605182	0,17	23,48	7,88	5,75	0,01	0,05	0,04	0,01	0,10	0,26

Con el fin de investigar la estabilidad estructural, se recoció a 900-1150°C muestras de cada colada con etapas de 50°C y se templaron al aire, respectivamente en agua. A las temperaturas más bajas se formó una fase intermetálica. Con ayuda de microscopía óptica con luz se determinó la temperatura más baja a la que la cantidad de fase intermetálica era insignificante. Se recoció luego a la mencionada temperatura durante 5 minutos nuevas muestras de la colada correspondiente, y luego se enfriaron las muestras a una velocidad de enfriamiento constante de -140°C/min hasta temperatura ambiente. Seguidamente se determinó la fracción de superficie de fase sigma en los materiales mediante barrido digital de las imágenes obtenidas con electrones de retrodispersión en un microscopio electrónico de barrido. Los resultados aparecen en la Tabla 2.

Se calculó T_{mx} sigma con ThermoCalc (versión TC N de bases de datos para el acero TCFE99) sobre la base de las cantidades características para todos los elementos especificados en las diferentes variaciones. T_{mx} sigma es la temperatura de disolución de la fase sigma, en la que temperaturas de disolución altas indican estabilidad estructural más baja:

ES 2 300 088 T3

TABLA 2

Colada	Tratamiento térmico	Cantidad de σ [% en vol]	$T_{\max} \sigma$
605193	1100°C, 5 min	7,5%	1016
605195	1150°C, 5 min	32%	1047
605197	1100°C, 5 min	18%	1061
605178	1100°C, 5 min	14%	1038
605183	1050°C, 5 min	0,4%	997
605184	1100°C, 5 min	0,4%	999
605187	1050°C, 5 min	0,3%	962
605153	1100°C, 5 min	3,5%	1032
605182	1100°C, 5 min	2,0%	1028

El propósito de esta investigación es poder calificar el material en cuanto a su estabilidad estructural, esto es, el propósito no es el contenido real de fase sigma en las muestras que se trataron y templaron antes de, por ejemplo, el ensayo de corrosión. Se puede ver que T_{\max} sigma, que se calculó con Termo-Calc, no coincide directamente con las cantidades medidas de fase sigma, pero es claro que las coladas de ensayo con los valores T_m sigma calculados más bajos contienen la cantidad menor de fase sigma durante esta investigación.

Las propiedades de corrosión por picaduras de todas las coladas se ensayaron para calificarlas en la llamada disolución "Green Death", que está constituida por 1% de $FeCl_3$, 1% de $CuCl_2$, 11% de H_2SO_4 , 1,2% de HCl . El procedimiento de ensayo es equivalente al ensayo de corrosión por picaduras de acuerdo con ASTM G48C, aunque realizado en la disolución "Green Death", más agresiva. Además, algunas de las coladas se ensayaron de acuerdo con ASTM G48C (2 ensayos por colada). También se realizó el ensayo electroquímico en $NaCl$ al 3% (6 ensayos por colada). Los resultados en forma de la temperatura crítica de picadura (CTP) de todos los ensayos figuran en la Tabla 3, tales como el número PREW ($Cr+3,3(Mo+0,5W)+16N$) para la composición total de la aleación así como para austenita y ferrita. El índice alfa se refiere a ferrita y el gamma a austenita.

TABLA 3

Colada	PRE α	PRE γ	PRE γ /PRE α	PRE	CPT°C ASTMG48C modificado GreenDeath	CPT°C ASTMG48C $FeCl_3$ al 6%	CPT°C $NaCl$ al 3%
605193	51,3	49,0	0,9552	46,9	90/90		64
605195	51,5	48,9	0,9495	48,7	90/90		95
605197	53,3	53,7	1,0075	50,3	90/90	>95	>95
605178	50,7	52,5	1,0355	49,8	75/80		94
605183	48,9	48,9	1,0000	46,5	85/85	90	93
605184	48,9	51,7	1,0573	48,3	80/80		72
605187	48,0	54,4	1,1333	48,0	70/75		77
605182	54,4	46,2	0,8493	46,6	75/70	85	62
654SMO					90/85		
SAF2507					70/70		
SAF2609					60/50		
605153	49,6	51,9	1,0464	48,3	80/85	85	90

ES 2 300 088 T3

Se ha establecido que existe una relación lineal entre el número PRE más bajo de la austenita o ferrita y el valor de CPT del acero dúplex, pero los resultados de la Tabla 3 revelan que el número PRE no explica sólo los valores de CPT. En la Fig. 1 se representan como diagrama los valores de CPT del ensayo ASTM G48C modificado. Los aceros dúplex SAF2507 y SAF2906 y también el acero austenítico de alta aleación 654SMO se incluyen como referencia. Se deduce claramente de estos resultados que todos los materiales ensayados presentan una CPT mejor en el ensayo ASTM G48C modificado que tanto el SAF2507 como el SAF2906. Además, algunos de los materiales de ensayo presentan resultados de CPT según ASTM G48C modificado al mismo nivel, o más alto, que el acero 654SMO. La colada de ensayo 605183, aleada con cobalto, presenta buena estabilidad estructural a una velocidad de enfriamiento controlada de (-140°C/min), a pesar de que contiene contenidos altos de cromo y molibdeno; presenta mejores resultados que AF2507 y SAF2906. Esta investigación pone de manifiesto que una PRE alta sola no explica los valores de CPT, sino que la relación PRE de austenita/PRE de ferrita tiene una gran influencia sobre las propiedades de los aceros dúplex más altamente aleados y que se requiere un ajuste estrecho y exacto entre los elementos de aleación para obtener esta relación óptima, que está entre 0,9 y 1,15, preferiblemente 0,9 y 1,05, y simultáneamente obtener valores PRE por encima de 46. La relación PRE de austenita/PRE de ferrita frente a CPT del ensayo ASTM G48C modificado para las coladas de ensayo se dan en la Tabla 3.

Se han determinado para todas las coladas la resistencia mecánica a temperatura ambiente (t.a.), 100°C y 200°C y la resistencia al impacto a temperatura ambiente (t.a.); los resultados se presentan como media de tres ensayos.

Las probetas para los ensayos a tracción (DR-5C50) se obtuvieron de barras extruídas de 20 mm de diámetro, que se trataron térmicamente a temperaturas de acuerdo con la Tabla 2 durante 20 min y seguidamente se enfriaron al aire o en agua (605195, 605197, 605184). Los resultados de los ensayos se presentan en las Tablas 4 y 5. Los resultados de los ensayos a tracción revelan que los contenidos de cromo, nitrógeno y wolframio tienen una influencia grande sobre la resistencia al impacto del material. Aparte de la 605153, todas las coladas satisfacen la exigencia de un 25% de alargamiento en el ensayo a tracción a temperatura ambiente (t.a.).

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 300 088 T3

TABLA 4

Resistencia al impacto

Colada	Temperatura	R _{p0,2} MPa	R _{p1,0} MPa	R _m MPa	A5 %	Z %
695193	t.a.	652	791	916	29,7	38
	100°C	513	646	818	30,4	36
	200°C	511	583	756	29,8	36
605195	t.a.	671	773	910	38,0	66
	100°C	563	637	825	39,3	68
	200°C	504	563	769	38,1	64
605197	t.a.	701	799	939	38,4	66
	100°C	584	652	844	40,7	69
	200°C	502	577	802	35,0	65
605178	t.a.	712	828	925	27,0	37
	100°C	596	677	829	31,9	45
	200°C	535	608	763	27,1	36
605183	t.a.	677	775	882	32,4	67
	100°C	560	642	788	33,0	59
	200°C	499	678	737	29,9	52
605184	t.a.	702	793	915	32,5	60
	100°C	569	657	821	34,5	61
	200°C	526	581	774	31,6	56
605187	t.a.	679	777	893	35,7	61
	100°C	513	628	799	38,9	64
	200°C	505	558	743	35,8	58
605153	t.a.	715	845	917	20,7	24
	100°C	572	692	817	29,3	27
	200°C	532	611	749	23,7	31
605182	t.a.	627	754	903	28,4	43
	100°C	493	621	802	31,8	42

TABLA 5

Colada	Recocido (°C/min)	Enfriamiento	Resistencia al impacto, J	Recocido (°C/min)	Enfriamiento	Resistencia al impacto, J
605193	1100/20	Al aire	35	1100/20	En agua	242
605195	1150/20	En agua	223			
605197	1100/20	En agua	254	1130/20	En agua	259
605178	1100/20	Al aire	62	1100/20	En agua	234
605183	1050/20	Al aire	79	1050/20	En agua	244
605184	1100/20	En agua	81	1100/20	Al aire	78
605187	1050/20	Al aire	51	1100/20	En agua	95
605153	1100/20	Al aire	50	1100/20	En agua	246
605182	1100/20	Al aire	22	1100/20	En agua	324

Esta investigación demuestra muy claramente que es ciertamente necesario el temple en agua con el fin de obtener la mejor estructura y, consecuentemente, buenos valores de la resistencia al impacto. El requerimiento es de 100J a temperatura ambiente y todas las coladas pasaron este valor, excepto las coladas 605184 y 605187, de las que la última queda muy cerca del valor requerido.

La Tabla 6 presenta los resultados obtenidos en el ensayo de refusión con wolframio-gas inerte (abreviadamente TIG), en el que las coladas 605193, 605183, 605184 y también 605253 tienen una buena estructura en la zona térmicamente afectada (abreviadamente HAZ). Las coladas que contienen Ti presentan TiN en la HAZ. Un contenido demasiado alto de cromo y nitrógeno tiene como resultado la precipitación de Cr_2N , que se debe evitar porque deteriora las propiedades del material.

TABLA 6

Colada	Precipitaciones Gas protector Ar (99,99%)
605193	HAZ: bien
605195	HAZ: grandes cantidades de TiN y fase σ
605197	HAZ: grandes cantidades de Cr_2N en granos δ , pero no demasiados
605178	HAZ: Cr_2N en granos δ , por lo demás, bien
605183	HAZ: bien
605184	HAZ: bien
605187	HAZ: Cr_2N bastante cerca de la línea de fusión, no hay precipitados más allá
605153	HAZ: bien
605182	HAZ: TiN y bordes de grano δ/δ decorados

ES 2 300 088 T3

Ejemplo 2

En el ejemplo que se menciona seguidamente se da la composición de otras varias coladas de ensayo producidas con el fin de encontrar la composición óptima. Estas coladas se modifican partiendo de las propiedades de las coladas con una buena estabilidad estructural así como una alta resistencia a la corrosión según los resultados que se presentaron en el Ejemplo 1. Todas las coladas de la Tabla 7 están incluidas en la composición de acuerdo con la presente invención, estando incluidas las coladas 1-8 en el modelo estadístico de ensayo, mientras que las coladas e a n son aleaciones de ensayo adicionales dentro del ámbito de esta invención.

Se produjeron varias coladas de ensayo colando lingotes de 270 kg que se forjaron a barras redondas. Éstas se extruyeron a barras de las que se tomaron las muestras de ensayo. Luego se recoció la barra antes de laminar en frío a barras planas, después de lo cual se tomó más material de ensayo. La Tabla 7 presenta la composición de estas coladas.

TABLA 7

	Colada	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Co	Cu	Ru	B	N
1	605258	1,1	29,0	6,5	4,23		1,5			0,0018	0,46
2	605249	1,0	28,8	7,0	4,23		1,5			0,0026	0,38
3	605259	1,1	29,0	6,8	4,23		0,6			0,0019	0,45
4	605260	1,1	27,5	5,9	4,22		1,5			0,0020	0,44
5	605250	1,1	28,8	7,6	4,24		0,6			0,0019	0,40
6	605251	1,0	28,1	6,5	4,24		1,5			0,0021	0,38
7	605261	1,0	27,8	6,1	4,22		0,6			0,0021	0,43
8	605252	1,1	28,4	6,9	4,23		0,5			0,0018	0,37
e	605254	1,1	26,9	6,5	4,8		1,0			0,0021	0,38
f	605255	1,0	28,6	6,5	4,0		3,0			0,0020	0,31
g	605262	2,7	27,6	6,9	3,9	1,0	1,0			0,0019	0,36
h	605263	1,0	28,7	6,6	4,0	1,0	1,5			0,0020	0,40
i	605253	1,0	28,8	7,0	4,16		1,5			0,0019	0,37
j	605266	1,1	30,0	7,1	4,02					0,0018	0,38
k	605269	1,0	28,5	7,0	3,97	1,0	1,0			0,0020	0,45
l	605268	1,1	28,2	6,6	4,0	1,0	1,0	1,0		0,0021	0,43
m	605270	1,0	28,8	7,0	4,2		1,5		0,1	0,0021	0,41
n	605267	1,1	29,3	6,5	4,23			1,5		0,0019	0,38

ES 2 300 088 T3

TABLA 8
Thermo-Calc

Variante	Fórmula empírica de α	α T-C	PRE total	PRE α	PRE γ	T _{mx} sigma	T _{max} Cr ₂ N
1	46	50	50,2	47,8	50,5	1006	1123
2	52	50	49,1	48,4	49,8	1019	1084
3	45	50	50,2	47,9	52,6	1007	1097
4	46	50	49,2	46,5	49,8	986	1121
5	47	50	49,1	48,5	49,7	1028	1038
6	52	50	48,1	47,1	49,2	998	1086
7	44	50	49,2	46,6	52,0	985	1081
8	46	50	48,1	47,2	49,1	1008	1044
e	46	53	49,3	48,4	49,5	1010	1099
f	65	52	46,7	47,2	46,1	1008	1090
g	48	51	48,4	48,4	48,3	1039	979
h	50	53	50,0	48,4	51,7	1035	1087
i	52	60	49,1	48,4	49,8	1019	1084

Los valores de Thermo-Calc de acuerdo con la Tabla 8 (versión N de T-C de base de datos termodinámicos para el acero TCFE99) están basados en cantidades características para todos los elementos especificados en las diferentes variantes. El número PRE para la ferrita y la austenita está basado en su composición de equilibrio a 1100°C. T_{max} de sigma es la temperatura de disolución de la fase sigma, de la que las temperaturas de disolución altas indican una estabilidad estructural menor.

La distribución de los elementos de aleación en las fases ferrita y austenita se examinó por análisis de micromuestras, cuyos resultados aparecen en la Tabla 9.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 300 088 T3

TABLA 9

	Colada	Fase	Cr	Mn	Ni	Mo	W	Co	Cu	N
5	605258	Ferrita	29,8	1,3	4,8	5,0		1,4		0,11
		Austenita	28,3	1,4	7,3	3,4		1,5		0,60
	605249	Ferrita	29,8	1,1	5,4	5,1		1,3		0,10
10		Austenita	27,3	1,2	7,9	3,3		1,6		0,53
	605259	Ferrita	29,7	1,3	5,3	5,3		0,5		0,10
		Austenita	28,1	1,4	7,8	3,3		0,58		0,59
15	605260	Ferrita	28,4	1,3	4,4	5,0		1,4		0,08
		Austenita	26,5	1,4	6,3	3,6		1,5		0,54
	605250	Ferrita	30,1	1,3	5,6	5,1		0,46		0,07
20		Austenita	27,3	1,4	8,8	3,4		0,53		0,52
	605251	Ferrita	29,6	1,2	5,0	5,2		1,3		0,08
		Austenita	26,9	1,3	7,6	3,5		1,5		0,53
25	605261	Ferrita	28,0	1,2	4,5	4,9		0,45		0,07
		Austenita	26,5	1,4	6,9	3,3		0,56		0,56
	605252	Ferrita	29,6	1,3	5,3	5,2		0,42		0,09
30		Austenita	27,1	1,4	8,2	3,3		0,51		0,48
	605254	Ferrita	28,1	1,3	4,9	5,8		0,89		0,08
		Austenita	26,0	1,4	7,6	3,8		1,0		0,48
35	605256	Ferrita	30,1	1,3	5,0	4,7		2,7		0,08
		Austenita	27,0	1,3	7,7	3,0		3,3		0,48
	605262	Ferrita	28,8	3,0	5,3	4,8	1,4	0,9		0,08
40		Austenita	26,3	3,2	8,1	3,0	0,85	1,1		0,46
	605263	Ferrita	29,7	1,3	5,1	5,1	1,3	0,91		0,07
		Austenita	27,8	1,4	7,7	3,2	0,79	1,1		0,51
45	605253	Ferrita	30,2	1,3	5,4	5,0		1,3		0,09
		Austenita	27,5	1,4	8,4	3,1		1,5		0,48
	605266	Ferrita	31,0	1,4	5,7	4,8				0,09
		Austenita	29,0	1,5	8,4	3,1				0,52
50	605269	Ferrita	28,7	1,3	5,2	5,1	1,4	0,9		0,11
		Austenita	26,6	1,4	7,8	3,2	0,87	1,1		0,52
	605268	Ferrita	29,1	1,3	5,0	4,7	1,3	0,91	0,84	0,12
55		Austenita	28,7	1,4	7,5	3,2	0,97	1,0	1,2	0,51
	605270	Ferrita	30,2	1,2	5,3	5,0		1,3		0,11
		Austenita	27,7	1,3	8,0	3,2		1,4		0,47
60	605267	Ferrita	30,1	1,3	5,1	4,9			1,3	0,08
		Austenita	27,8	1,4	7,6	3,1			1,8	0,48

Las propiedades de corrosión por picaduras de todas las coladas se han determinado para evaluación en la disolución "Green Death" (1% FeCl₃, 1% CuCl₂, 11% H₂SO₄, 1,2% HCl). El procedimiento de ensayo es el mismo del ensayo de corrosión por picaduras según ASTM G48C, pero se realiza en una disolución más agresiva que FeCl₃ al 6%, la denominada disolución "Green Death". También se realizó para evaluación el ensayo de corrosión general en HCl al 2% (2 ensayos por colada) antes del ensayo del punto de rocío. Los resultados de todos los ensayos se presentan

ES 2 300 088 T3

en la Tabla 10, Figura 2 y Figura 3. Todas las coladas ensayadas se comportan en la disolución "Green Death" mejor que SAF2507. Todas las coladas están dentro del intervalo identificado de 0,9-1,15 preferiblemente de 0,9-1,05, aplicable para la relación PRE de austenita/PRE de ferrita al mismo tiempo que PRE en la austenita y en la ferrita es de más de 44 y, para la mayoría de las coladas, incluso considerablemente de más de 44. Algunas de las coladas incluso alcanzan el límite de PRE total de 50. Es muy interesante notar que la colada 605251, aleada con 1,5% en peso de cobalto, se comporta en la disolución "Green Death" de forma casi equivalente a la colada 605250, aleada con 0,6% en peso de cobalto, a pesar del contenido de cromo más bajo de la colada 605251. Esto es particularmente sorprendente e interesante porque la colada 605251 tiene un número PRE de aproximadamente 48, que es mayor que el de algunas de las aleaciones superdúplex hoy en día comerciales, a la vez que el valor $T_{\text{máx}}$ sigma por debajo de 1010°C indica una buena estabilidad estructural sobre la base de los valores de la Tabla 2 del Ejemplo 1.

En la Tabla 10, incluso el número PREW (% Cr + 3,3%(Mo+0,5%W) + 16%N) para la composición total de la aleación y el PRE en austenita y también en la ferrita (redondeados) se especifican como medidos con micromuestras. El contenido de ferrita se midió después de tratamiento térmico a 1100°C seguido de temple en agua.

TABLA 10

Colada	Cont. de α	PREW total	PRE α	PRE γ	PRE γ /PRE α	CPT°C Green Death
605258	48,2	50,3	48,1	49,1	1,021	
605249	59,8	48,9	48,3	46,8	0,967	75/80
605259	49,2	50,2	48,8	48,4	0,991	
605260	53,4	48,5	46,1	47,0	1,019	
605250	53,6	49,2	48,1	46,8	0,974	95/80
605251	54,2	48,2	48,1	46,9	0,076	90/80
605261	50,8	48,6	45,2	46,3	1,024	
605252	56,6	48,2	48,2	45,6	0,946	80/75
605254	53,2	48,8	48,5	46,2	0,953	90/75
605255	57,4	46,9	46,9	44,1	0,940	90/80
605262	57,2	47,9	48,3	45,0	0,931	
605263	53,6	49,7	49,8	47,8	0,959	
605253	52,6	48,4	48,2	45,4	0,942	85/75
605266	62,6	49,4	48,3	47,6	0,986	
605269	52,8	50,5	49,6	46,9	0,945	
605268	52,0	49,9	48,7	47,0	0,965	
605270	57,0	49,2	48,5	45,7	0,944	
605267	59,8	49,3	47,6	45,4	0,953	

Con el fin de examinar en detalle la estabilidad estructural, las muestras se recoció durante 20 minutos a 1080°C, 1100°C y 1150°C, y después se templaron en agua. Con ayuda de investigaciones por microscopía óptica luminosa, se determinó la temperatura a la que la cantidad de fase intermetálica era insignificante. Una comparación de la estructura de las coladas después de recocido a 1080°C, y seguido temple en agua indica qué coladas son más sospechosas de contener fase sigma indeseada. Los resultados se presentan en La Tabla 11. El control de la estructura revela que las coladas 605249, 605251, 605252, 605253, 605254, 605255, 605259, 605260, 605266 y 605267 están exentas de la indeseada fase sigma. Además, la colada 605249, aleada con 1,5% en peso de cobalto, está exenta de fase sigma, mientras que la colada 605250, aleada con 0,6% en peso de cobalto, contiene una cantidad muy pequeña de fase sigma.

ES 2 300 088 T3

Ambas coladas están aleadas con altos contenidos de cromo, de aproximadamente 29,0% en peso, y el contenido de molibdeno es de aproximadamente 4,25% en peso. Si se comparan las composiciones de las coladas 605249, 605250, 605251 y 605252 teniendo en cuenta el contenido de fase sigma, es muy claro que el intervalo de la composición para ese material óptimo es muy estrecho, en este caso en cuanto a la estabilidad estructural. Se muestra además que la colada 605268 contiene sólo fase sigma en comparación con la colada 605263, que contiene mucha fase sigma. Lo que principalmente distingue a estas coladas entre sí es la adición de cobre a la colada 605268. La colada 605266 y también la 605267 están exentas de fase sigma, a pesar del alto contenido de cromo, la última colada está aleada con cobre. Además, las coladas 605262 y 605263, con una adición de 1,0% en peso de wolframio, presentan una estructura con mucha fase sigma, si bien es interesante notar que la colada 605269, también con 1,0% en peso de wolframio pero con un contenido de nitrógeno mayor que el de 605262 y 605263, presenta una cantidad considerablemente menor de fase sigma. Consecuentemente, se requiere un balance muy bien equilibrado entre los diferentes elementos de aleación a estos contenidos altos de aleantes, por ejemplo, de cromo y molibdeno, con el fin de obtener buenas propiedades estructurales.

La Tabla 11 presenta los resultados del examen óptico con luz después de recocido a 1080°C durante 20 minutos, seguido de temple en agua. La cantidad de fase sigma se especifica con valores de 1 a 5, donde 1 representa que no se detectó fase sigma en el examen, mientras que 5 representa que en el examen se detectó un contenido de fase sigma muy alto.

TABLA 11

Colada	Fase sigma	Cr	Mo	W	Co	Cu	N	Ru
605249	1	28,8	4,23		1,5		0,38	
605250	2	28,8	4,24		0,6		0,40	
605251	1	28,1	4,24		1,5		0,38	
605252	1	28,4	4,23		0,5		0,37	
605253	1	28,8	4,16		1,5		0,37	
605254	1	26,9	4,80		1,0		0,38	
605255	1	28,6	4,04		3,0		0,31	
605258	2	29,0	4,23		1,5		0,46	
605259	1	29,0	4,23		0,6		0,45	
605260	1	27,5	4,22		1,5		0,44	
605261	2	27,8	4,22		0,6		0,43	
605262	4	27,6	3,93	1,0	1,0		0,36	
605263	5	28,7	3,96	1,0	1,0		0,40	
605266	1	30,0	4,02				0,38	
605267	1	29,3	4,23			1,5	0,38	
605268	2	28,2	3,98	1,0	1,0	1,0	0,43	
605269	3	28,5	3,97	1,0	1,0		0,45	
605270	3	28,8	4,19		1,5		0,41	0,1

En la Tabla 12 se presentan los resultados del ensayo de resistencia al impacto de algunas de las coladas. Los resultados son muy buenos, lo que indica una buena estructura después de recocido a 1100°C seguido de temple en agua, y el requerimiento de 100J se controlará con un margen alto de todas las coladas ensayadas.

ES 2 300 088 T3

TABLA 12

Colada	Recocido (°C/min)	Temple	Resistencia al impacto (J)	Resistencia al impacto (J)	Resistencia al impacto (J)
605249	1100/20	En agua	>300	>300	>300
605250	1100/20	En agua	>300	>300	>300
605251	1100/20	En agua	>300	>300	>300
605252	1100/20	En agua	>300	>300	>300
605253	1100/20	En agua	258	267	257
605254	1100/20	En agua	>300	>300	>300
605255	1100/20	En agua	>300	>300	>300

La Figura 4 muestra los resultados del ensayo de ductilidad en caliente de la mayor parte de las coladas. Obviamente, una buena aptitud para ser trabajado es de vital importancia para producir un material con el que conformar productos tales como barras, tubos, tales como tubos soldados y sin costura, chapa, fleje, alambre, alambre de soldadura, elementos constructivos tales como, por ejemplo, bombas, válvulas, juntas y acoplamientos. Las coladas 605249, 605250, 605251, 605252, 605255, 605266 y 605267, la mayoría con un contenido en nitrógeno en el entorno de 0,38% en peso, muestran valores de ductilidad en caliente algo mejorados.

Sumario de los resultados de los ensayos

Con el fin de obtener una buenas propiedades frente a la corrosión, a la vez que el material presente buena estabilidad estructural, aptitud para ser trabajado en caliente y buena soldabilidad, el material se debe optimizar de acuerdo con lo siguiente:

- El número PRE de la ferrita debe exceder 45, pero preferiblemente será al menos 47.
- El número PRE de la austenita debe exceder 45, pero preferiblemente será al menos 47.
- El número PRE para la aleación entera debe ser preferiblemente al menos 46.
- La relación PRE de austenita/PRE de ferrita debe estar en el intervalo de 0,9-1,5, preferiblemente en el intervalo de 0,9-1,05.
- El contenido de ferrita debe estar, preferiblemente, en 45-55% en volumen.
- T_{\max} sigma no debe exceder 1010°C.
- El contenido de nitrógeno debe estar en el intervalo de 0,28-0,5% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,35-0,48% en peso, pero preferiblemente 0,38-0,40% en peso.
- El contenido de cobalto debe estar en el intervalo de 0-3,5% en peso, preferiblemente 1,0-2,0% en peso pero preferiblemente 1,3-1,7% en peso.
- Con el fin de asegurar la alta solubilidad del nitrógeno, esto es, si el contenido de nitrógeno está en el intervalo de 0,38-0,40% en peso, se debe añadir como mínimo 29% en peso de Cr así como al menos 3,0% en peso de Mo, de manera que el contenido total de los elementos Cr, Mo y N satisfaga los requerimientos mencionados en relación con el número PRE.

ES 2 300 088 T3

REIVINDICACIONES

1. Una aleación dúplex de acero inoxidable ferrítico-austenítico, **caracterizada** porque muestra la composición siguiente en % en peso:

5	C	máx. 0,03%
	Si	máx. 0,5%
10	Mn	0-3,0%
	Cr	24,0-30,0%
15	Ni	4,9-10,0%
	Mo	3,0-5,0%
	Co	0-3,5%
20	N	0,28-0,5%
	B	0-0,0030%
25	S	máx. 0,010%
	W	0-3,0%
	Cu	0-2,0%
30	Ru	0-0,3%
	Al	0-0,03%
35	Ca	0-0,010%
	Opcionalmente	0,04-0,55% de V, 0,01-0,02% de La 0,01-0,35% de Ti
40		

resto, Fe e impurezas normalmente presentes, por lo que el contenido de ferrita es de 40-65% en volumen, el valor total de PRE y PREW de la aleación excede 46, donde $PRE = \%Cr + 3,3\%Mo + 16N$ y $PREW = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16N$, donde % considera % en peso, donde el valor de PRE o PREW tanto para la fase austenita como para la ferrita está entre 47 y 49, y la proporción entre el valor de PRE o PREW para la fase ferrita está entre 0,90 y 1,15.

2. Aleación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el contenido de manganeso está entre 0,5 y 1,2% en peso.

3. Aleación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque el contenido de cromo está entre 27,0 y 29,0% en peso.

4. Aleación de acuerdo con la reivindicación 1-3, **caracterizada** porque el contenido de níquel está entre 5,0 y 8,0% en peso.

5. Aleación de acuerdo con la reivindicación 1-4, **caracterizada** porque el contenido de molibdeno está entre 3,6 y 4,7% en peso.

6. Aleación de acuerdo con la reivindicación 1-5, **caracterizada** porque el contenido de nitrógeno está entre 0,35 y 0,45% en peso.

7. Aleación de acuerdo con la reivindicación 1-5, **caracterizada** porque el contenido de rutenio es mayor que 0 y de hasta 0,1% en peso.

8. Aleación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el contenido de cobre está entre 0,5 y 2,0% en peso, preferiblemente entre 1,0 y 1,5% en peso.

ES 2 300 088 T3

9. Aleación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el contenido de ferrita está entre 42 y 60% en volumen, preferiblemente entre 45 y 55% en volumen.

5 10. Aleación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque la relación entre el valor PRE o PREW para la fase austenita y el valor PRE o PREW para la fase ferrita está entre 0,9 y 1,05.

11. Aleación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes para uso en medios que contienen cloruro.

10 12. Aleación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes para uso en medios que contienen cloruro, en formas de producto tales como barras, tubos tales como tubos soldados y sin costura, chapa, fleje, alambre, alambre para soldadura, partes constructivas tales como, por ejemplo, bombas, válvulas, juntas y acoplamientos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

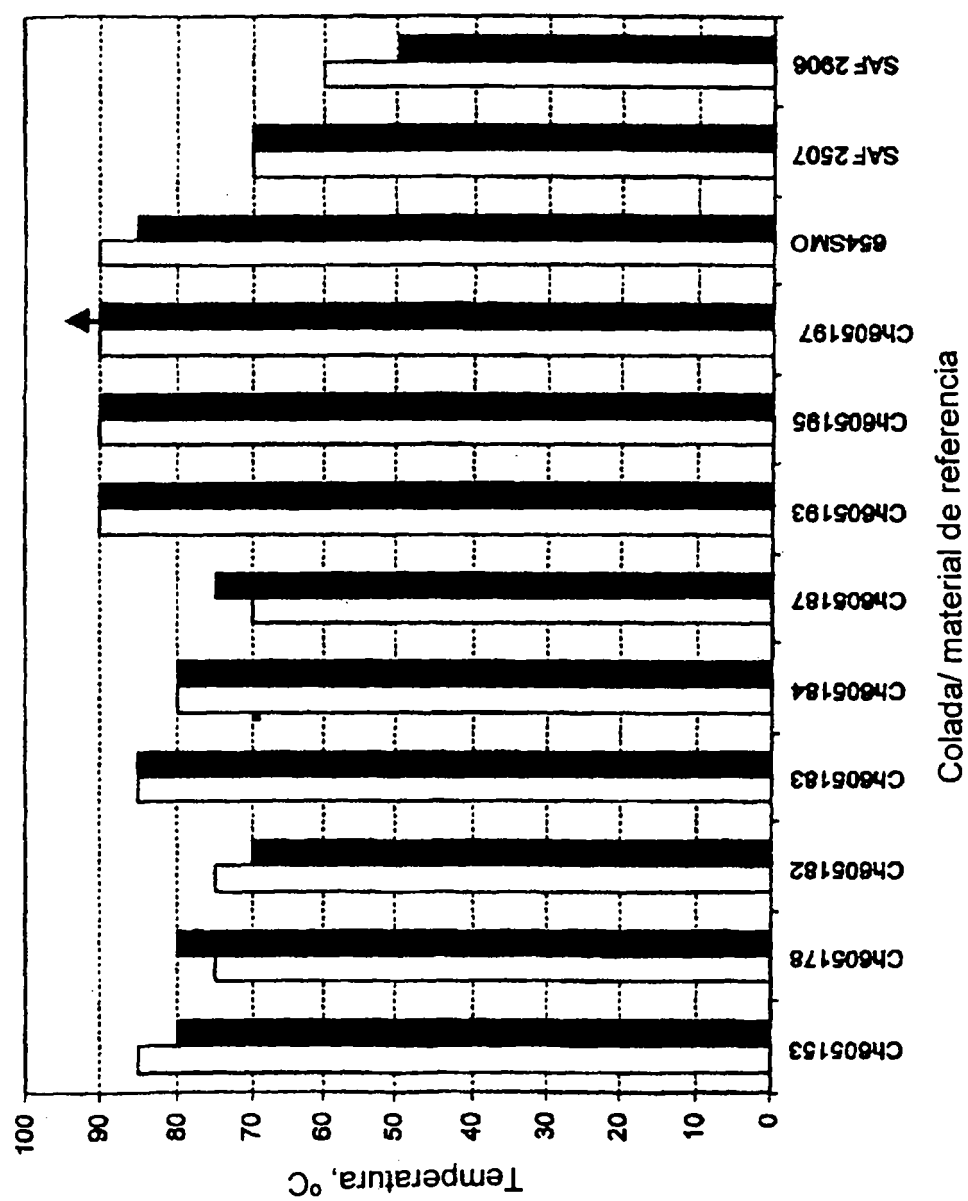


Figura 2

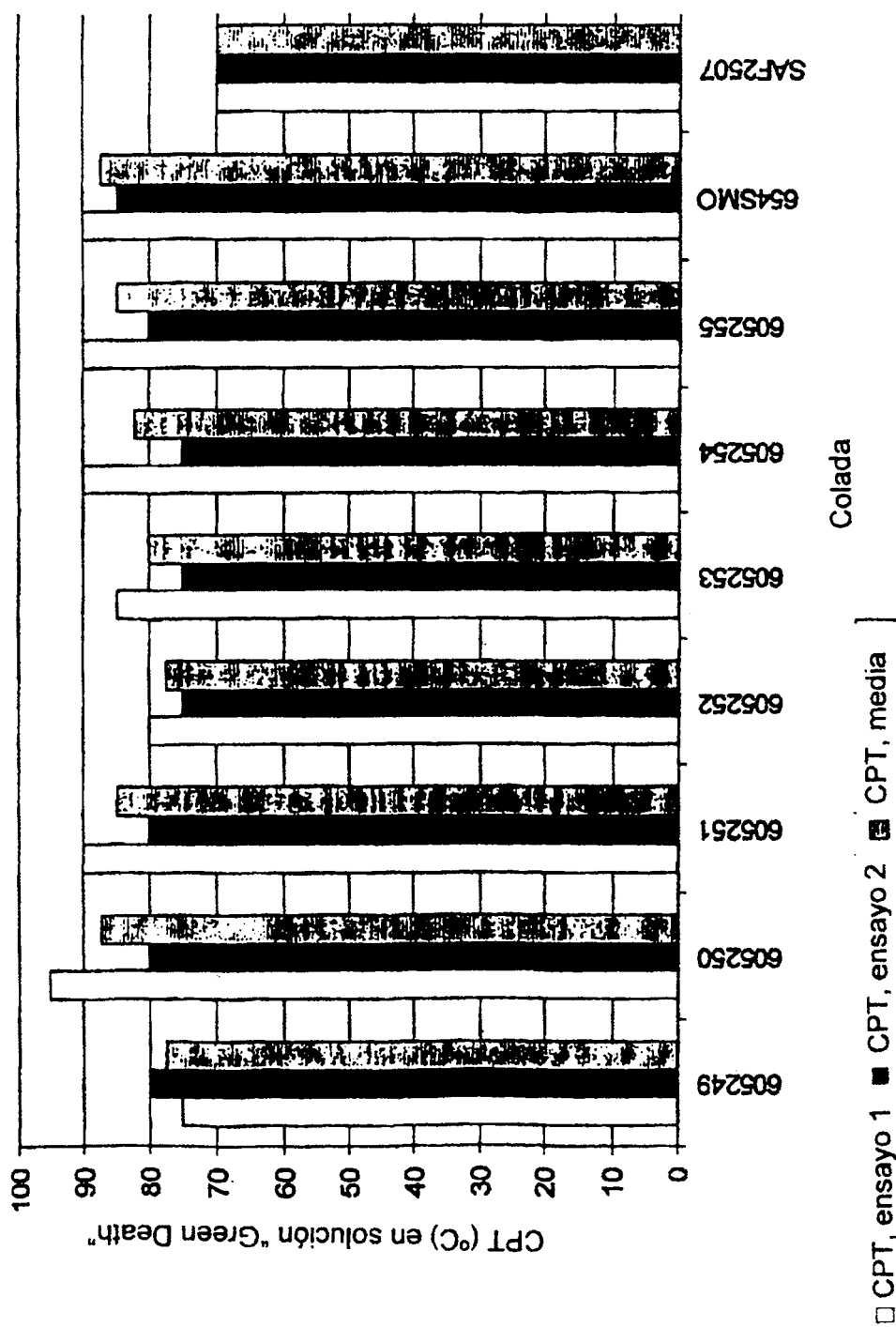


Figura 3

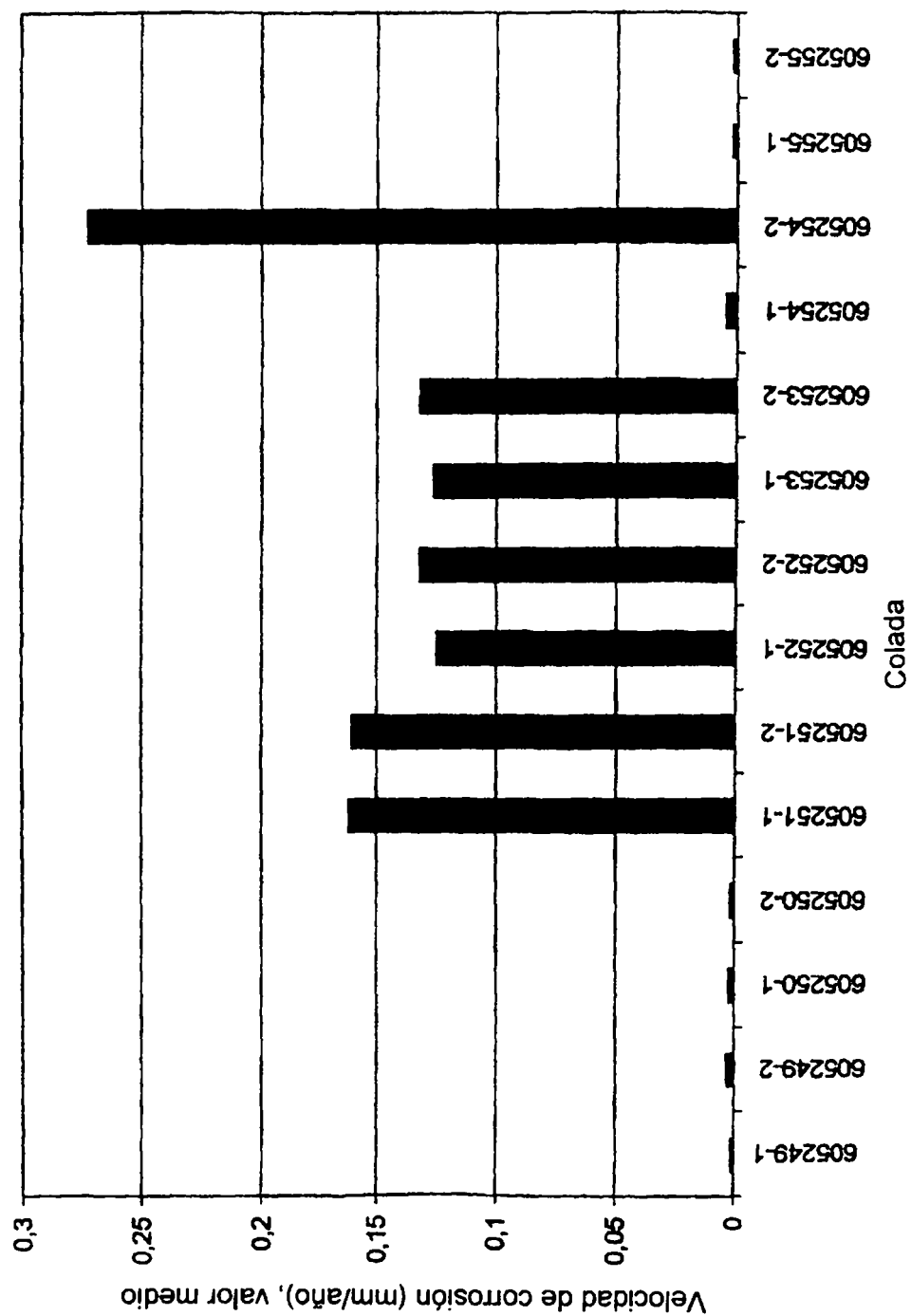


Figura 4

