



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**

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

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2008

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

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

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

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 2 300 088 T3

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.

15 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.

30 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 35 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 es 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.

40 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:

$$45 \quad \text{PREW} = \% \text{ Cr} + 3,3(\% \text{ Mo} + 0,5\% \text{ W}) + 16\% \text{ N}$$

50 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 55 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 60 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.

65 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.

- 5 Con el fin de mejorar, entre otros aspectos, la resistencia de los aceros inoxidables 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
10 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

- 15 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.
- 20 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.
- 25 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 FeCl_3 al 6%, preferiblemente de como mínimo 60°C en FeCl_3 al 6%.
- 30 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

- 40 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.
- 45 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.
- 50 La Figura 3 representa la cantidad media de erosión en mm/año en HCl al 2% a la temperatura de 75°C.

Descripción detallada de la invención

- 55 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:

60 *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.

5 *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.

10 *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.

20 *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.

25 *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 unos 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.

30 *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.

40 *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.

45 *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.

50 *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.

55 *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.

60 *El cobre (Cu)* 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.

65 *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.

65 *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 recocieron 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 recocieron 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 recocieron 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_{max} 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 ($\text{Cr}+3,3(\text{Mo}+0,5\text{W})+16\text{N}$) 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 | 8085 | 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.).

30

(Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

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 |

ES 2 300 088 T3

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 Cr₂N, 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 ₂ N en granos δ, pero no demasiados |
| 605178 | HAZ: Cr ₂ N en granos δ, por lo demás, bien |
| 605183 | HAZ: bien |
| 605184 | HAZ: bien |
| 605187 | HAZ: Cr ₂ N 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 5 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.

10 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.

15

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 |
| 25 | 2 605249 | 1,0 | 28,8 | 7,0 | 4,23 | | 1,5 | | | 0,0026 | 0,38 |
| 30 | 3 605259 | 1,1 | 29,0 | 6,8 | 4,23 | | 0,6 | | | 0,0019 | 0,45 |
| 35 | 4 605260 | 1,1 | 27,5 | 5,9 | 4,22 | | 1,5 | | | 0,0020 | 0,44 |
| 40 | 5 605250 | 1,1 | 28,8 | 7,6 | 4,24 | | 0,6 | | | 0,0019 | 0,40 |
| 45 | 6 605251 | 1,0 | 28,1 | 6,5 | 4,24 | | 1,5 | | | 0,0021 | 0,38 |
| 50 | 7 605261 | 1,0 | 27,8 | 6,1 | 4,22 | | 0,6 | | | 0,0021 | 0,43 |
| 55 | 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 |

60

65

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 |

35 Los valores de Termo-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.

40 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.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

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 |
| 10 | 605249 | Ferrita | 29,8 | 1,1 | 5,4 | 5,1 | | 1,3 | | 0,10 |
| | | Austenita | 27,3 | 1,2 | 7,9 | 3,3 | | 1,6 | | 0,53 |
| 15 | 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 |
| 20 | 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 |
| 25 | 605250 | Ferrita | 30,1 | 1,3 | 5,6 | 5,1 | | 0,46 | | 0,07 |
| | | Austenita | 27,3 | 1,4 | 8,8 | 3,4 | | 0,53 | | 0,52 |
| 30 | 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 |
| 35 | 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 |
| 40 | 605252 | Ferrita | 29,6 | 1,3 | 5,3 | 5,2 | | 0,42 | | 0,09 |
| | | Austenita | 27,1 | 1,4 | 8,2 | 3,3 | | 0,51 | | 0,48 |
| 45 | 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 |
| 50 | 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 |
| 55 | 605262 | Ferrita | 28,8 | 3,0 | 5,3 | 4,8 | 1,4 | 0,9 | | 0,08 |
| | | Austenita | 26,3 | 3,2 | 8,1 | 3,0 | 0,85 | 1,1 | | 0,46 |
| 60 | 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 |
| 65 | 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 |
| 65 | 605266 | Ferrita | 31,0 | 1,4 | 5,7 | 4,8 | | | | 0,09 |
| | | Austenita | 29,0 | 1,5 | 8,4 | 3,1 | | | | 0,52 |
| 65 | 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 |
| 65 | 605268 | Ferrita | 29,1 | 1,3 | 5,0 | 4,7 | 1,3 | 0,91 | 0,84 | 0,12 |
| | | Austenita | 28,7 | 1,4 | 7,5 | 3,2 | 0,97 | 1,0 | 1,2 | 0,51 |
| 65 | 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 |
| 65 | 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

5 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_{\max} sigma por debajo de 1010°C indica 10 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.

15

TABLA 10

| | Colada | Cont. de α | PREW total | PRE α | PRE γ | PRE γ /PRE α | CPT°C Green Death |
|----|--------|-------------------|---------------|--------------|--------------|----------------------------|-------------------------|
| 20 | 605258 | 48,2 | 50,3 | 48,1 | 49,1 | 1,021 | |
| | 605249 | 59,8 | 48,9 | 48,3 | 46,8 | 0,967 | 75/80 |
| 25 | 605259 | 49,2 | 50,2 | 48,8 | 48,4 | 0,991 | |
| | 605260 | 53,4 | 48,5 | 46,1 | 47,0 | 1,019 | |
| 30 | 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 |
| 35 | 605261 | 50,8 | 48,6 | 45,2 | 46,3 | 1,024 | |
| | 605252 | 56,6 | 48,2 | 48,2 | 45,6 | 0,946 | 80/75 |
| 40 | 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 |
| 45 | 605262 | 57,2 | 47,9 | 48,3 | 45,0 | 0,931 | |
| | 605263 | 53,6 | 49,7 | 49,8 | 47,8 | 0,959 | |
| 50 | 605253 | 52,6 | 48,4 | 48,2 | 45,4 | 0,942 | 85/75 |
| | 605266 | 62,6 | 49,4 | 48,3 | 47,6 | 0,986 | |
| 55 | 605269 | 52,8 | 50,5 | 49,6 | 46,9 | 0,945 | |
| | 605268 | 52,0 | 49,9 | 48,7 | 47,0 | 0,965 | |
| 60 | 605270 | 57,0 | 49,2 | 48,5 | 45,7 | 0,944 | |
| | 605267 | 59,8 | 49,3 | 47,6 | 45,4 | 0,953 | |

60

Con el fin de examinar en detalle la estabilidad estructural, las muestras se recocieron 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

5 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 10 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.

15 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.

20

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 |

60 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.

65

ES 2 300 088 T3

TABLA 12

| | Colada | Recocido (°C/min) | Temple | Resistencia al impacto (J) | Resistencia al impacto (J) | Resistencia al impacto (J) |
|----|--------|----------------------|---------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 5 | 605249 | 1100/20 | En agua | >300 | >300 | >300 |
| 10 | 605250 | 1100/20 | En agua | >300 | >300 | >300 |
| 15 | 605251 | 1100/20 | En agua | >300 | >300 | >300 |
| 20 | 605252 | 1100/20 | En agua | >300 | >300 | >300 |
| 25 | 605253 | 1100/20 | En agua | 258 | 267 | 257 |
| 30 | 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
5 siguiente en % en peso:

C máx. 0,03%

10 Si máx. 0,5%

Mn 0-3,0%

15 Cr 24,0-30,0%

Ni 4,9-10,0%

20 Mo 3,0-5,0%

Co 0-3,5%

25 N 0,28-0,5%

B 0-0,0030%

30 S máx. 0,010%

W 0-3,0%

Cu 0-2,0%

35 Ru 0-0,3%

Al 0-0,03%

Ca 0-0,010%

Opcionalmente 0,04-0,55% de V,

40 0,01-0,02% de La

0,01-0,35% de Ti

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 $\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N}$ y $\text{PREW} = \% \text{Cr} + 3,3(\% \text{Mo} +$
45 $0,5\% \text{W}) + 16\% \text{N}$, 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.

50 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
55 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.

60 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.

65 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.
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

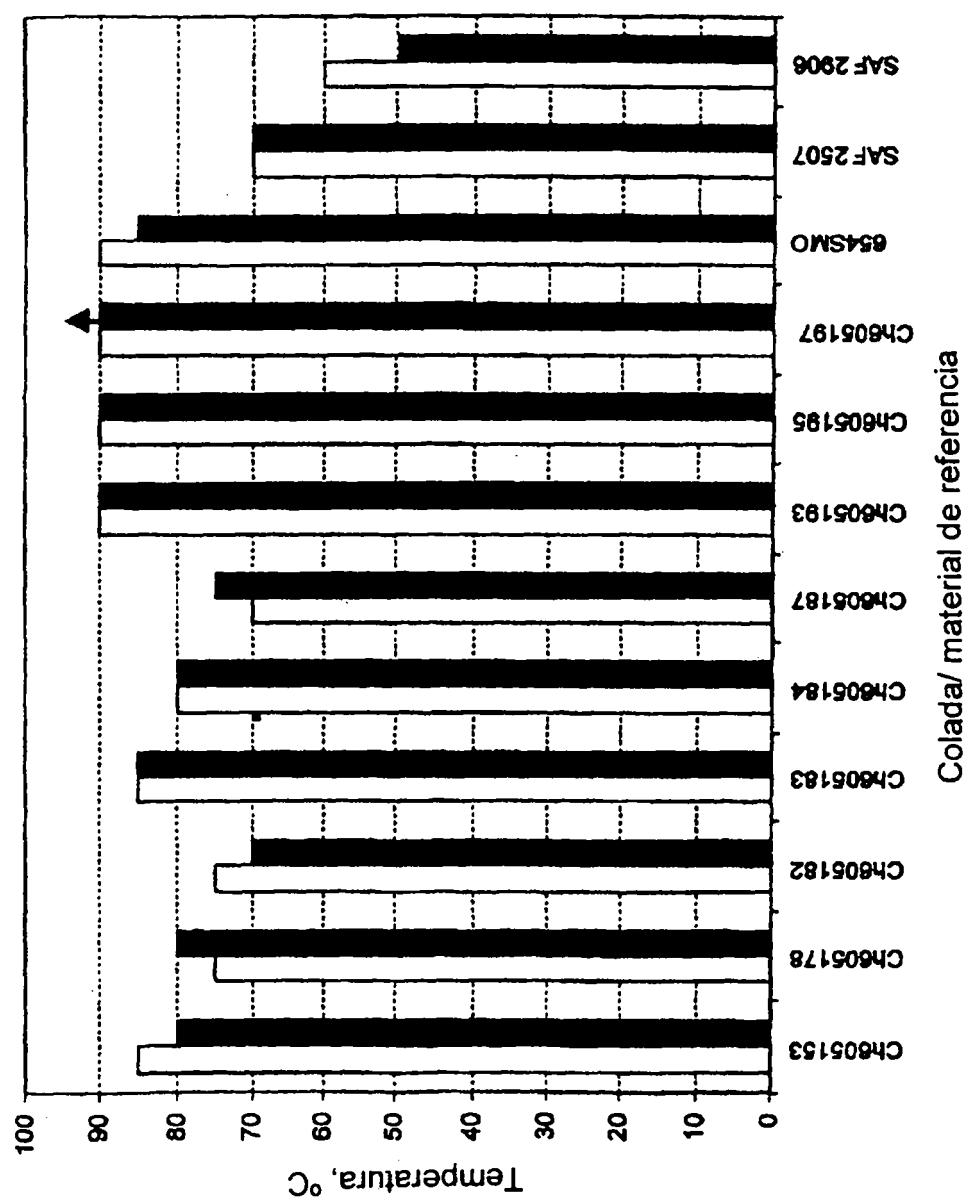


Figura 2

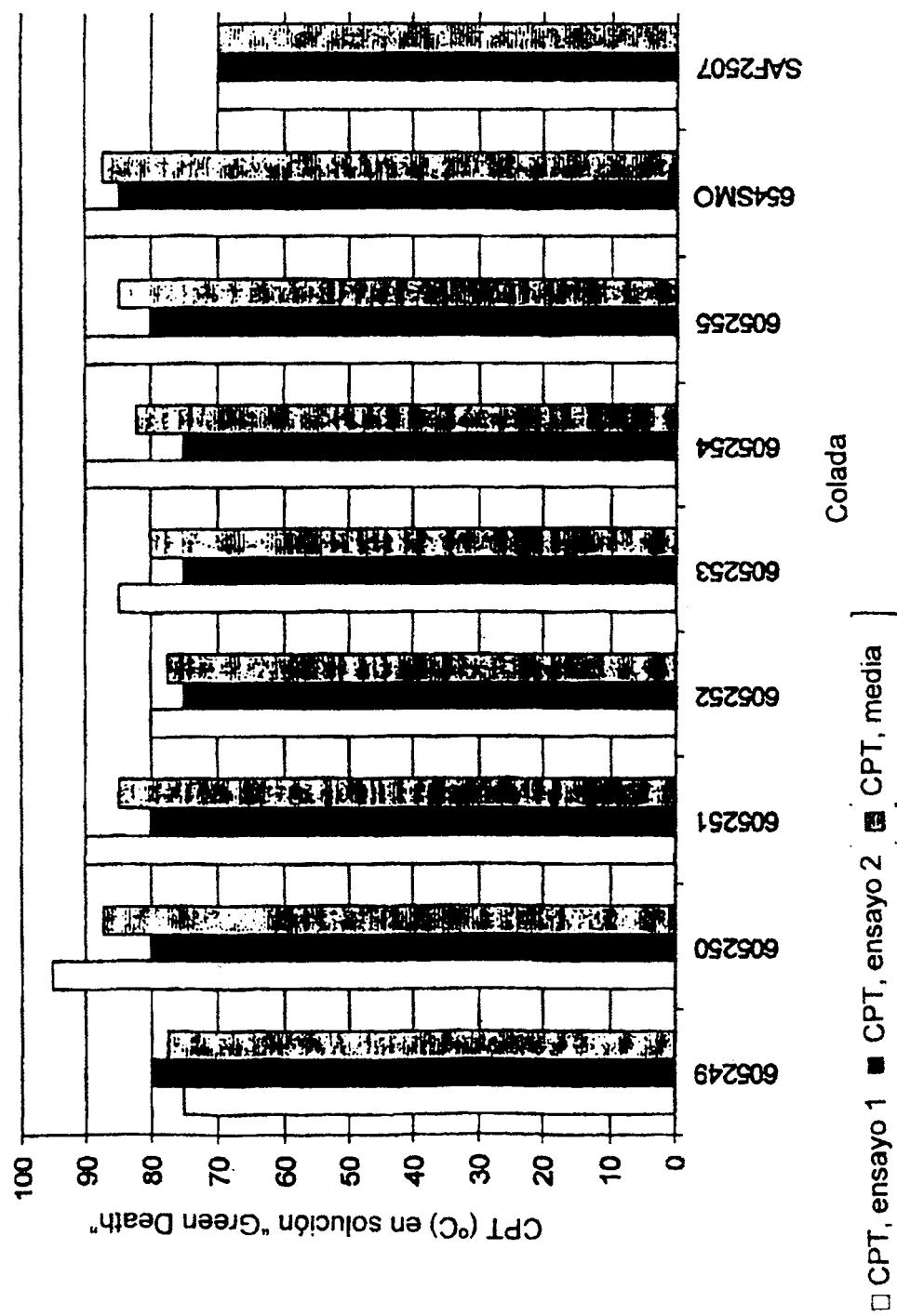


Figura 3

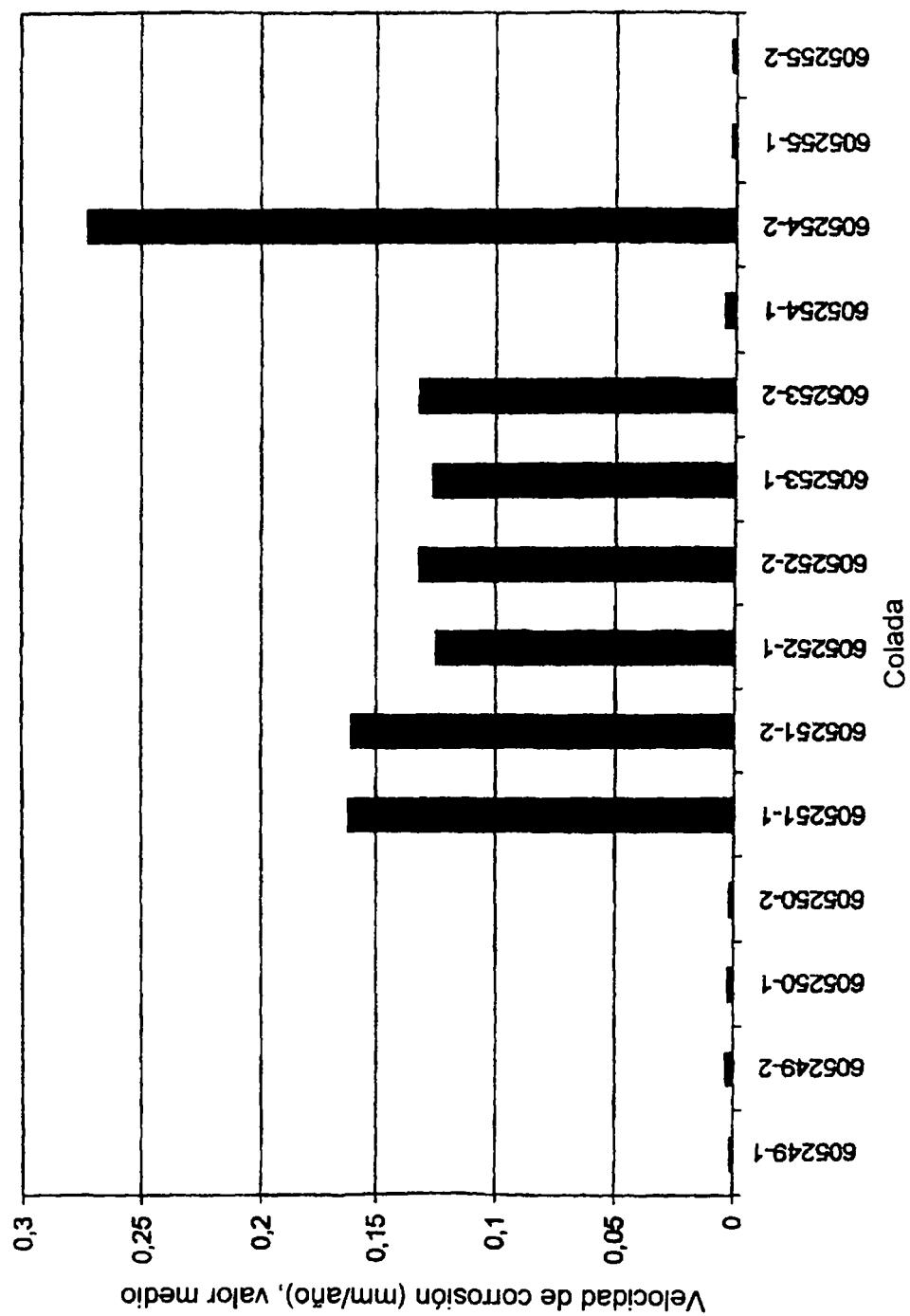


Figura 4

