

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 907**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

C22C 30/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2010 PCT/JP2010/065959**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2011 WO11034100**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2010 E 10817213 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 2479301**

54 Título: **Material de aleación a base de Ni**

30 Prioridad:

18.09.2009 JP 2009216702

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

11.09.2018

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL
CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**UEYAMA, MASAKI y
TERUNUMA, MASAOKI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 680 907 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

Material de aleación a base de Ni

5 ÁMBITO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un material de aleación a base de Ni. La presente invención se refiere en concreto a un material de aleación basado en Ni que tiene una excelente resistencia a la corrosión en un entorno de erosión, a una temperatura de 100 a 500°C, por el cual circulan sustancias de elevada dureza que contienen cloruros y sulfuros y donde hay un ambiente corrosivo de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. De modo más concreto la presente invención se refiere en particular a un material de aleación basado en Ni altamente resistente a la corrosión, que puede usarse adecuadamente como material para diversos tipos de elementos estructurales, tales como los de los economizadores de las calderas de aceite pesado utilizadas en las refinerías de petróleo, plantas petroquímicas y similares, así como los de los equipos de desulfuración de gases de combustión, conductos, chimeneas y similares en centrales térmicas. La "erosión" arriba mencionada se refiere a la degradación del material debido por acción mecánica.

ESTADO TÉCNICO ANTERIOR

En los economizadores de las calderas de aceite pesado utilizadas en refinerías de petróleo, plantas petroquímicas y similares, así como en los equipos de desulfuración de gases de combustión utilizados en las centrales térmicas y similares, se generan cenizas de combustión y análogas que tienen una gran dureza y dan problemas de reducción de espesor en los materiales empleados, debido a la erosión. Por esta razón es una práctica común y tradicional en un entorno de este tipo emplear un acero de baja aleación, teniendo en cuenta su dureza superficial, para asegurar la resistencia a la erosión mediante su capa de óxido, o proyectar una aleación de gran dureza sobre la superficie del material, para asegurar la resistencia a la erosión, tal como se indica en los documentos de patente 1 y 2.

Por otro lado, en los últimos años, como aleación altamente resistente a la corrosión se han usado aleaciones basadas en Ni, que tienen una resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico notoriamente excelente, en comparación con las aleaciones basadas en Fe. En concreto, aleaciones comerciales basadas en Ni que contienen Cr, Mo y W con un 20% de Cr-15% de Mo-4% de W como composición química básica, p.ej. Hastelloy C22 y Hastelloy C276 ("Hastelloy" es marca registrada), la aleación basada en Ni que contienen 16 hasta 27% de Cr, 16 hasta 25% de Mo y 1,1 hasta 3,5% de Ta, la cual se describe en el documento de patente 3, etc.

Además, por ejemplo, en los documentos de patente 4 a 6, se describen aleaciones austeníticas que se emplean en incineradoras de residuos y similares. En el documento de patente 7 se describe un acero inoxidable austenítico para equipos de desulfuración de gases de combustión y para agua de mar, que es excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión por fisuración y a la mecanización en caliente. En los documentos de patente 8 y 9 se describen asimismo aceros inoxidables austeníticos de excelente resistencia a la corrosión a altas temperaturas, que son adecuados para el servicio de agua de mar y para los intercambiadores de calor de plantas incineradoras.

Además, en el documento de patente 10 se describe una unión soldada de acero austenítico y un material de soldadura que tienen una excelente resistencia al agrietamiento de la soldadura y a la corrosión por ácido sulfúrico.

Además, en el documento de patente 11 se revela una aleación de Ni-Cr-Mo-Cu que tiene una excelente resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico y ácido fosfórico tratado en húmedo.

LISTA DE CITACIONES

50 DOCUMENTOS DE PATENTE

Documento de patente 1: JP 61-170554 A
 Documento de patente 2: JP 11-80902 A
 Documento de patente 3: JP 8-3666 A
 Documento de patente 4: JP 5-195126 A
 Documento de patente 5: JP 6-128699 A
 Documento de patente 6: JP 5-247597 A
 Documento de patente 7: JP 10-60603 A
 Documento de patente 8: JP 2002-96111 A
 Documento de patente 9: JP 2002-96171 A
 Documento de patente 10: JP 2001-107196 A
 Documento de patente 11: JP 2004-19005 A

RESUMEN DE LA PRESENTE INVENCION

PROBLEMAS QUE DEBE RESOLVER LA PRESENTE INVENCION

5 Aunque un acero de baja aleación - utilizado en un entorno donde vuelan cenizas de combustión de gran dureza, que es corrosivo por el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico resultantes de los cloruros y sulfuros contenidos en las cenizas de combustión - pueda evitar la erosión gracias a su capa superficial de óxido muy dura, su resistencia a la corrosión por dichos ácidos es insuficiente.

10 Asimismo, la película superficial obtenida por proyección tiende a ser porosa y por lo tanto no proporciona suficiente resistencia a la corrosión en el entorno arriba descrito.

15 Por otro lado, la resistencia a la corrosión de las aleaciones basadas en Ni, tales como Hastelloy C276, que es una aleación muy resistente a la corrosión, se mejora añadiendo elementos tales como Cr, Mo y análogos para estabilizar una película pasiva. Por lo tanto estas aleaciones solo pueden producir una película delgada de estructura muy fina sobre sus superficies y por ello no tienen suficiente resistencia a la erosión. Aunque el endurecimiento de la solución sólida mediante la adición de carbono y/o nitrógeno es un método eficaz para aumentar la dureza, cuando el contenido de Ni es grande surge el problema de que la microestructura se vuelve inestable o la capacidad de mecanización se deteriora debido a la disminución de la solubilidad de dichos elementos. Por este motivo no se ha podido aplicar un método donde se use el endurecimiento en solución sólida de carbono y/o nitrógeno.

25 La resistencia a la corrosión en ambientes que contienen cloruros solo se consideró en cada una de las aleaciones y aceros propuestos en los documentos de patente 4 a 9, y no se ha realizado ningún estudio sobre su aplicación en un ambiente de erosión o corrosión severa en el cual se generan ácidos reductores como el clorhídrico y el sulfúrico.

Además, en el caso de los materiales propuestos en los documentos de patente 10 y 11, tampoco se ha realizado ningún estudio de resistencia a la erosión y resistencia a la corrosión, incluyendo la resistencia al ácido clorhídrico.

30 La presente invención se ha llevado a cabo teniendo en cuenta la situación anteriormente mencionada. Es un objeto de la presente invención proporcionar un material de aleación basado en Ni que pueda garantizar una resistencia a la corrosión equivalente a la de las aleaciones basadas en Ni con altos contenidos de Mo, tales como Hastelloy C22 y Hastelloy C276, y además prevenir la aparición de erosión debida a una alta dureza superficial, en un ambiente severo de 100 a 500°C de temperatura, en el cual se produzca erosión y corrosión por ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

40 Con el fin de lograr el objetivo arriba descrito los presentes inventores realizaron varios estudios y experimentos. Como resultado, los presentes inventores observaron primero los siguientes hallazgos (a) y (b).

45 (a) En un entorno que contiene ácidos reductores tales como el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico no se forma normalmente una película pasiva estable en la superficie de una aleación basada en Ni y por tanto la aleación está sometida a una corrosión general. Sin embargo, en el caso de una aleación con elevados contenidos de Ni y Mo, como Hastelloy C22 y Hastelloy C276, la resistencia a la corrosión mejora debido a la restricción de la disolución de la propia aleación y a la formación de una película pasiva delgada y finamente estructurada en la superficie.

50 (b) El incremento del contenido de Ni en una aleación basada en Ni disminuirá la solubilidad del N en la matriz, inhabilitando la aplicación del endurecimiento en solución sólida con N. Por otro lado el aumento del contenido de Mo en una aleación basada en Ni no solo aumenta los costes, sino también afecta a la soldabilidad y a la capacidad de mecanización, ya que a veces se pueden formar compuestos intermetálicos tales como una fase sigma y otras, debido a la segregación de Mo.

55 Por consiguiente, los presentes inventores han buscado un contenido apropiado de Ni para asegurar la solubilidad de N en la matriz y además han realizado un estudio sobre una aleación basada en Ni que pueda garantizar una resistencia a la corrosión equivalente a la de las aleaciones basadas en Ni con altos contenidos de Ni y Mo, tales como Hastelloy C22 y Hastelloy C276, así como una dureza elevada en un rango de temperatura de 100 hasta 500°C, en particular a 500°C, combinándola con otros elementos y controlando que el contenido de Mo no supere el 10% en masa, con el fin de aumentar la capacidad de mecanización. Como resultado, los presentes inventores observaron los siguientes hallazgos (c) hasta (e).

60 (c) La inclusión de Cu permite formar una película pasiva delgada y finamente estructurada en la superficie de una aleación basada en Ni.

(d) Al controlar que el contenido de Ni sea superior al 40% pero no mayor del 50% es posible aumentar el contenido de N, promoviendo así el endurecimiento en solución sólida y el endurecimiento por mecanización.

65 (e) La inclusión de una cantidad apropiada de W permite promover el endurecimiento en solución sólida y el endurecimiento por medios mecánicos, sin afectar a la soldabilidad y a la capacidad de mecanización. Además el trabajo en frío permite asegurar fácilmente una dureza Vickers superficial (también denominada en lo sucesivo

“dureza HV”) de 350 a 500°C. Por tanto, para disminuir el coste los presentes inventores han realizado un estudio sobre la resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico y la resistencia a la corrosión por ácido clorhídrico, utilizando diversas aleaciones basadas en Ni con una composición básica de Ni-Cr-Cu-Mo, que contienen no menos del 20% hasta menos del 30% en masa de Cr, y Cu y Mo. Como resultado, los presentes inventores

observaron el siguiente hallazgo importante (f).
(f) Asegurando no solo el control de los contenidos individuales de Mo y Cu, sino también que el contenido de estos elementos satisfaga la siguiente fórmula (1),

$$0,5 \text{ Cu} + \text{Mo} \geq 6,5 \quad (1),$$

es posible garantizar una excelente resistencia a la corrosión en un entorno que contenga tanto ácido sulfúrico, como ácido clorhídrico. En la fórmula (1) cada símbolo elemental va acompañado de su contenido porcentual en masa.

La presente invención se ha completado en base a los hallazgos descritos anteriormente.

Los aspectos principales de la presente invención son los materiales de aleación basados en Ni que se indican a continuación [1].

[1] Un material de aleación basado en Ni, que tiene una composición química porcentual en masa formada por C: no más del 0,03%, Si: 0,01 hasta 0,5%, Mn: 0,01 hasta 1,0%, P: no más del 0,03%, S: no más del 0,01%, Cr: no menos del 20% hasta menos del 30%, Ni: más del 40% hasta no más del 50%, Cu: más del 2,0% hasta no más del 5,0%, Mo: 4,0 hasta 10%, Al: 0,005 hasta 0,5%, W: 0,1 hasta 10% y N: más del 0,10% hasta no más del 0,35%, y opcionalmente uno o más elementos seleccionados entre Ca: no más del 0,01% y Mg: no más del 0,01% en vez de una parte de Fe, siendo el resto Fe e impurezas y cumpliendo la siguiente fórmula,

$$0,5 \text{ Cu} + \text{Mo} \geq 6,5 \quad (1),$$

que además tiene una dureza Vickers superficial no menor de 350 a 500°C, donde cada símbolo elemental en la fórmula (1) va acompañado de su contenido porcentual en masa.

El resto “Fe e impurezas” se refiere a componentes que entran en la mezcla procedentes de materias primas, como mineral y chatarra, y por varios factores en el proceso de fabricación industrial de la aleación basada en Ni, los cuales están permitidos dentro de un rango que no afecte adversamente a la presente invención.

EFFECTOS DE LA PRESENTE INVENCION

El material de aleación basado en Ni de la presente invención tiene una resistencia a la corrosión equivalente a la de las aleaciones basadas en Ni con altos contenidos de Mo, como Hastelloy C22 y Hastelloy C276, en un ambiente duro donde hay corrosión por ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, y además tiene una excelente capacidad de mecanización. Asimismo, el material de aleación basado en Ni también tiene una excelente resistencia a la erosión, pues posee una gran dureza superficial debido al endurecimiento en solución sólida con N y al mecanizado en frío. Por esta razón, dicho material de aleación basado en Ni se puede emplear adecuadamente como material de bajo costo para varios tipos de elementos estructurales, tales como los de economizadores de calderas de aceite pesado, así como los de equipos de desulfuración de gases de combustión, conductos, chimeneas y similares en las centrales térmicas.

MODOS DE LLEVAR A CABO LA PRESENTE INVENCION

A continuación se describe detalladamente el material de aleación basado en Ni según la presente invención. En la siguiente descripción el símbolo “%” referido a la composición química del material de aleación basado en Ni significa “% en masa”, si no se especifica lo contrario.

(A) composición química

C: no más del 0,03%

El C (carbono) se combina con el Cr contenido en una aleación y precipita en las interfases granulares en forma de carburos de Cr, lo cual contribuye a mejorar la dureza en un rango de temperatura de 100 hasta 500°C, en particular a 500°C (en lo sucesivo, también denominada como “dureza a alta temperatura”). No obstante, si el contenido de C excede el 0,03% se forman zonas sin Cr en la proximidad de las interfases granulares. Como consecuencia empeora la resistencia a la corrosión intergranular. Por lo tanto el contenido de C se fija en no más del 0,03%. Preferiblemente el contenido de C no es superior al 0,02%.

Para asegurar el efecto del C descrito anteriormente es preferible que su contenido sea menor del 0,002%.

Si: 0,01 hasta 0,5%

El Si (silicio) es un elemento esencial, no solo para conseguir un efecto desoxidante, sino también para aumentar la resistencia a la oxidación. Por esta razón se debe incluir un contenido de Si no inferior al 0,01%. Sin embargo el Si se segrega en las interfases granulares y reacciona con escoria de la combustión, que contiene cloruros, provocando una corrosión intergranular. Además, un contenido excesivo de Si superior al 0,5% empeora propiedades mecánicas como la ductilidad, etc. Por lo tanto, el contenido de Si se fija entre 0,01 y 0,5%. Es preferible que el contenido de Si no sea inferior al 0,1%. Además su contenido es preferiblemente no mayor del 0,4%.

Mn: 0,01 hasta 1,0%

El Mn (manganeso) es un elemento que forma austenita y tiene un efecto desoxidante. Además el Mn se combina con el S contenido en una aleación y forma MnS, lo cual mejora la capacidad de mecanización en caliente. Para garantizar estos efectos se necesita un contenido de Mn no inferior al 0,01%. Sin embargo, si el contenido de Mn excede el 1,0% empeora la capacidad de mecanización y también repercute en la soldabilidad. Por lo tanto el contenido de Mn se fija entre 0,01 y 1,0%. Es preferible que el contenido de Mn sea inferior al 0,1%. Además su contenido es preferiblemente no mayor del 0,6%.

P: no más del 0,03%

El P (fósforo) es un elemento de impureza procedente de materias primas, etc. Un elevado contenido de P perjudica la soldabilidad y la capacidad de mecanización; en particular cuando el contenido de P excede el 0,03%, el deterioro de la soldabilidad y de la capacidad de mecanización se hace patente. Por lo tanto el contenido de P se fija en no más del 0,03%. El contenido de P es preferiblemente no mayor del 0,015%.

S: no más del 0,01%

El S (azufre) también es un elemento de impureza procedente de materias primas, etc. Un alto contenido de S perjudica la soldabilidad y la capacidad de mecanización; en particular, cuando el contenido de S supera el 0,01%, el deterioro de la soldabilidad y de la capacidad de mecanización se hace patente. Por lo tanto el contenido de S se fija en no más del 0,01%. El contenido de S es preferiblemente no mayor del 0,002%.

Cr: no más del 20% hasta menos del 30%

El Cr (cromo) tiene el efecto de garantizar la dureza y la resistencia a la corrosión a altas temperaturas. Para conseguir estos efectos es necesario un contenido de Cr no inferior al 20%. Sin embargo, en aquellos entornos en que el Cr no está pasivado, como en un entorno de ácido clorhídrico, etc., el Cr se disuelve fácilmente en comparación con el Fe y el Ni. Por esta razón un alto nivel de contenido de Cr, en particular un nivel de contenido de Cr de no inferior al 30%, puede empeorar la resistencia a la corrosión y también la soldabilidad y la capacidad de mecanización. Por lo tanto el contenido de Cr se fija entre no menos del 20% y menos del 30%. Es preferible que el contenido de Cr no sea inferior al 20%. El contenido de Cr es preferiblemente menor del 25%.

Ni: más del 40% hasta no más del 50%

El Ni (níquel) es un elemento que estabiliza la microestructura austenítica y es un elemento esencial para garantizar la resistencia a la corrosión. Sin embargo, si el contenido de Ni no es superior al 40% es imposible obtener de manera suficiente el efecto mencionado anteriormente. Por otro lado, como el Ni es un elemento caro, un alto nivel de contenido de Ni aumenta enormemente el coste; en particular, a un nivel de contenido de Ni superior al 50%, el efecto de mejora en la resistencia a la corrosión es pequeño con respecto al aumento del coste de la aleación, dando como resultado un balance muy desfavorable entre "coste de aleación y resistencia a la corrosión". Por lo tanto el contenido de Ni se fija entre más del 40% y no más del 50%. Es preferible que el contenido de Ni no sea inferior al 42%. El contenido de Ni es preferiblemente menor del 48%.

Cu: más del 2,0% hasta no más del 5,0%

El Cu (cobre) es un elemento indispensable para mejorar la resistencia a la corrosión, tanto por ácido sulfúrico como por ácido clorhídrico, del material de aleación basado en Ni de la presente invención. Además el Cu también contribuye a mejorar la dureza a alta temperatura. Para obtener tales efectos se necesita un contenido de Cu superior al 2,0%. Sin embargo, si el nivel de contenido de Cu es mayor del 5%, los efectos descritos anteriormente no llegan a ser tan grandes y además empeora la soldabilidad y/o la capacidad de mecanización. Por esta razón el contenido de Cu se fija entre más del 2,0% y no más del 5,0%. Es más preferible que el contenido de Cu sea superior al 2,5% y aún más preferiblemente superior al 3,0%. El límite superior del contenido de Cu es preferiblemente del 4,5% y con mayor preferencia del 4,0%.

Mo: 4,0 hasta 10%

Junto con el Cu, el Mo (molibdeno) es un elemento indispensable para mejorar la resistencia a la corrosión, tanto por ácido sulfúrico como por ácido clorhídrico, del material de aleación basado en Ni de la presente invención. Además el Mo también contribuye a mejorar la dureza a alta temperatura. Para conseguir tales efectos se necesita un contenido de Mo no inferior al 4,0%. Sin embargo un contenido excesivo de Mo promueve la precipitación de la fase sigma y empeora la soldabilidad y la capacidad de mecanización; en particular, cuando el contenido de Mo excede el 10% se hace patente el deterioro de la soldabilidad y de la capacidad de mecanización. Por lo tanto el contenido de Mo se fija entre 4,0 y 10%. Es preferible que el contenido de Mo no sea menor del 4,5%. Asimismo es preferible que su contenido no supere el 8,0%. Con mayor preferencia el contenido de Mo no es menor del 5,0% ni mayor del 7,0%.

Al: 0,005 hasta 0,5%

Para obtener un efecto desoxidante es necesario que el contenido de Al no sea inferior al 0,005%. Sin embargo, si se incluye un contenido de Al superior al 0,5%, el efecto anterior se satura y aumenta el coste de la aleación. Además empeora la capacidad de mecanización en caliente. Por lo tanto el contenido de Al se fija entre 0,005 y 0,5%. Es preferible que el contenido de Al no sea inferior al 0,03%. Además es preferible que su contenido no supere el 0,3%.

W: 0,1 hasta 10%

El W (tungsteno) tiene el efecto de promover el endurecimiento en solución sólida y el endurecimiento por mecanizado, sin empeorar la soldabilidad y la capacidad de mecanización. Además el W tiene el efecto de aumentar la dureza a alta temperatura, lo cual permite asegurar fácilmente una dureza a alta temperatura, en concreto una dureza superficial HV de 350 a 500°C mediante el mecanizado en frío. Para conseguir estos efectos se necesita un contenido de W no inferior al 0,1%. Teniendo en cuenta que el Cr y el Mo promueven la precipitación de la fase sigma, empeorando la soldabilidad y la capacidad de mecanización, este deterioro debido a la precipitación de la fase sigma causada por elevados contenidos de Cr y Mo también puede evitarse incluyendo W. Sin embargo, también en el caso del W, cuando aumenta su contenido del mismo, en particular cuando supera el 10%, empeora la soldabilidad y la capacidad de mecanización. Por lo tanto el contenido de W se fija entre 0,1 y 10%. Para asegurar los efectos del W anteriormente descritos es preferible que el contenido de W no sea menor del 0,2%. Preferiblemente el contenido de W no es menor del 1,0%. Además, preferiblemente, su contenido no es superior al 8,0%. Incidentalmente el contenido de W es con mayor preferencia no mayor del 6,0%.

N: más del 0,10% hasta no más del 0,35%

El N (nitrógeno) es uno de los elementos que contribuye a estabilizar la microestructura austenítica y tiene un efecto endurecedor en solución sólida. Para obtener estos efectos, es necesario que el contenido de N sea superior al 0,10%. Sin embargo, un contenido excesivo de N promueve el incremento del número de nitruros y el empeoramiento de la capacidad de mecanización en caliente; en particular, cuando el contenido de N supera el 0,35% se hace evidente el empeoramiento de la capacidad de mecanización en caliente. Por tanto el contenido de N se fija entre más del 0,10% y no más del 0,35%. El límite inferior del contenido de N es preferiblemente superior al 0,15% y su límite superior es preferiblemente del 0,30%. Además, el límite inferior del contenido de N es con mayor preferencia superior al 0,20%.

Aunque los contenidos de C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Cu, Mo, Al, W y N estén dentro los intervalos arriba mencionados, puede haber casos en que sea imposible asegurar una resistencia excelente a la corrosión, tanto por ácido sulfúrico como por ácido clorhídrico. Por este motivo es necesario que el material de aleación basado en Ni según la presente invención [1] satisfaga la fórmula (1), además de la definición de los intervalos del contenido de cada elemento arriba descritos,

$$0,5 \text{ Cu} + \text{Mo} \geq 6,5 \quad (1),$$

donde cada símbolo elemental en la anterior fórmula (1) va acompañado de su contenido porcentual en masa.

Es decir, cuando los contenidos de Cu y Mo están comprendidos en los intervalos descritos anteriormente y además satisfacen la anterior fórmula (1) es posible la formación de películas pasivas estables sobre las superficies del material de aleación basado en Ni en los ambientes de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, y por tanto es posible asegurar una excelente resistencia a la corrosión, tanto contra el ácido sulfúrico como contra el ácido clorhídrico.

El valor del lado izquierdo de la anterior fórmula (1), es decir $[0,5 \text{ Cu} + \text{Mo}]$ no es preferiblemente menor que 7,0. El límite superior del valor del lado izquierdo de la fórmula (1) puede ser 12,5, lo cual es de esperar en el caso de que el contenido de Cu y el contenido de Mo estén en sus respectivos límites superiores del 5,0% y 10%.

El resto del material de aleación basado en Ni según la presente invención [1] está compuesto de Fe y otros elementos de impureza (que son componentes incorporados a partir de materias primas, tales como mineral y chatarra, y debido a diversos factores en el proceso de fabricación industrial del material de aleación basado en Ni, los cuales están permitidos dentro de un rango que no afecte adversamente a la presente invención). Es decir, el componente principal del resto del material de aleación según la presente invención [1] está compuesto por Fe. A continuación, se explica este hecho.

El Fe (hierro) tiene el efecto de garantizar la dureza de un material de aleación basado en Ni y también de reducir el contenido de Ni para disminuir el coste de la aleación. Por esta razón, en el material de aleación basado en Ni según la presente invención se define que el resto está compuesto de Fe e impurezas. El límite superior del contenido de Fe, que es el componente principal de dicho resto, puede tener unos valores cercanos al 32,3%, lo cual es de esperar en caso de que los contenidos de Si, Mn, Cr, Ni, Cu, Al, W y N tengan valores correspondientes a los límites inferiores de los intervalos descritos anteriormente, que todos los contenidos de C, P y S tengan valores cercanos a 0 y el contenido de Mo tenga valores cercanos al 5,5% (es decir, que el valor del lado derecho de la anterior fórmula (1) sea 6,5).

El material de aleación basado en Ni según la presente invención [1] tiene una composición química formada por los elementos C hasta N en los intervalos descritos anteriormente, siendo el resto Fe e impurezas, y satisface la anterior fórmula (1).

Además el material de aleación basado en Ni según la presente invención puede contener uno o dos elementos entre Ca y Mg en lugar de una parte del Fe, en caso de que sea necesario.

Es decir, el Ca y el Mg son elementos que tienen el efecto de mejorar la capacidad de mecanización en caliente. Por lo tanto estos elementos se pueden incluir en el material de aleación basado en Ni según la presente invención para conseguir dicho efecto. A continuación se describe el Ca y el Mg.

Ca: no más del 0,01%

El Ca (calcio) tiene el efecto de mejorar la capacidad de mecanización en caliente. No obstante, un contenido de Ca superior al 0,01% empeora propiedades mecánicas tales como la dureza, etc., pues la pureza de la aleación disminuye notablemente. Por esta razón, cuando se incluye Ca su contenido se fija en no más del 0,01%. Cuando se incluye Ca es preferible que su contenido no supere el 0,005%.

Por otra parte, cuando se incluye Ca para asegurar el efecto arriba descrito, es preferible que su contenido no sea inferior al 0,0005%.

Mg: no más del 0,01%

El Mg (magnesio) tiene igualmente el efecto de mejorar la capacidad de mecanización en caliente. No obstante, un contenido de Mg superior al 0,01% empeora propiedades mecánicas tales como la dureza, etc., pues la pureza de la aleación disminuye notablemente. Por esta razón, cuando se incluye Mg su contenido se fija en no más del 0,01%. Cuando se incluye Mg es preferible que su contenido no supere el 0,005%.

Por otra parte, cuando se incluye Mg para asegurar el efecto arriba descrito, es preferible que su contenido no sea inferior al 0,0005%.

El Ca y el Mg arriba citados pueden incluirse individualmente, como uno solo de estos elementos, o como combinación de ambos elementos. Si se incluyen estos elementos es preferible que el contenido total de los mismos no sea superior al 0,015%.

Por los motivos arriba explicados la composición química del material de aleación basado en Ni según la presente invención puede contener opcionalmente uno o más elementos seleccionados entre Ca: no más del 0,01% y Mg: no más del 0,01%, en lugar de una parte del Fe en el material de aleación basado en Ni según la presente invención [1].

(B) Dureza superficial a temperatura elevada

El material de aleación basado en Ni de la presente invención debe tener una dureza superficial HV no menor de 350 a 500°C. El motivo es que tener una dureza superficial HV no menor de 350 a 500°C permite limitar la disminución de espesor debido a la erosión por cenizas de combustión, etc. La dureza HV a 500°C se fija preferiblemente en no menos de 380. Por otro lado, dado el temor a que se produzca un agrietamiento por corrosión bajo tensión, es preferible fijar la dureza HV a 500°C en no más de 600. Para limitar la disminución de grosor del material de aleación basado en Ni de la presente invención debida a la erosión, al menos la superficie que se ve afectada por las cenizas de combustión y otros agentes solo necesita tener una dureza HV no menor de 350 a

500°C, y la dureza interna puede ser inferior a un valor HV de 350, siempre que se puedan conseguir las propiedades necesarias.

Los materiales de aleación basados en Ni según la presente invención se pueden elaborar y moldear formando las estructuras deseadas, es decir, no solo placas, sino también tubos y tuberías sin costura, tubos y tuberías soldadas, barras, etc. usando medios tales como fusión, fundición, mecanizado en caliente, mecanizado en frío, soldadura, etc.

Cuando se efectúa un mecanizado en frío, como laminación y estirado, con una aleación que tenga la composición química descrita en el apartado (A) como materia prima, si la reducción de área no es inferior al 1%, se puede obtener una dureza superficial HV no menor de 350 a 500°C. Si la reducción de área no es inferior al 2% se puede obtener una dureza superficial HV no menor de 350 a 500°C de manera más segura y estable; por lo tanto el 2% es un límite inferior de reducción de área preferible. Por otro lado, si la reducción de área es demasiado grande puede temerse la aparición de agrietamiento por corrosión bajo tensión; por lo tanto es preferible que la reducción de área no supere el 5%. El porcentaje de "reducción de área" se puede determinar mediante la siguiente fórmula (2):

$$\left\{ \frac{\text{área de la sección transversal antes del mecanizado} - \text{área de la sección transversal tras el mecanizado}}{\text{área de la sección transversal antes del mecanizado}} \right\} \times 100 \quad (2)$$

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención más específicamente. Sin embargo, estos ejemplos no limitan de ninguna manera el alcance de la presente invención.

EJEMPLOS

Varias aleaciones basadas en Ni que tienen las composiciones químicas indicadas en la tabla 1 se fundieron usando un horno de calentamiento al vacío de alta frecuencia y se obtuvieron placas de 15 mm de espesor mediante métodos habituales, concretamente, realizando un forjado en caliente, un laminado en caliente y un laminado en frío. Después de estos tratamientos dichas placas se sometieron a un tratamiento térmico en solución sólida a 1150°C y luego a un laminado en frío para tener valores de reducción de área como los indicados en la tabla 2; a continuación se cortaron de cada placa muestras de 2 mm de un espesor, 10 mm de anchura de y 50 mm de longitud, dejando una superficie de la misma. Incidentalmente, después de dicho tratamiento térmico en solución sólida, la placa de aleación 15 no se sometió a laminado en frío.

Las aleaciones 1 a 5 y 15 de la tabla 1 son aleaciones basadas en Ni que tienen composiciones químicas incluidas en el rango regulado por la presente invención. Por otro lado, las aleaciones 6 a 14, 16 y 17 son aleaciones basadas en Ni de ejemplos comparativos en los que cualquiera de los elementos está fuera de las condiciones reguladas por la presente invención o no cumplen la fórmula (1). Entre las aleaciones basadas en Ni de los ejemplos comparativos, las aleaciones 6 y 7 son aleaciones basadas en Ni que corresponden respectivamente a Hastelloy C276 y Hastelloy C22.

[Tabla 1]

Tabla 1

Aleación nº	Composición química (% en masa). Resto: Fe e impurezas														Lado izquierdo de la fórmula (1)
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N	W	Ca	Mg	
1	0,007	0,17	0,39	0,003	0,0007	2,12	42,30	23,00	9,02	0,045	0,332	0,30	-	-	10,08
2	0,005	0,19	0,23	0,003	0,0006	3,01	45,83	28,83	5,87	0,078	0,244	6,37	-	-	7,38
3	0,006	0,20	0,30	0,004	0,0007	3,52	48,79	22,73	5,02	0,080	0,212	2,59	-	-	6,78
4	0,008	0,18	0,23	0,003	0,0006	4,01	46,15	22,71	5,38	0,084	0,119	3,77	0,0005	0,0008	7,39
5	0,007	0,15	0,22	0,005	0,0004	4,87	46,35	21,35	4,45	0,085	0,143	2,87	0,0019	-	6,89
6	0,002	0,07	0,41	0,008	0,0002	*0,13	*57,95	*15,40	*15,65	0,210	*0,003	3,38	-	-	15,72
7	0,003	0,04	0,11	0,006	0,0002	*0,15	*58,35	21,00	*13,49	0,190	*0,010	2,71	-	-	13,57
8	0,008	0,11	0,41	0,008	0,0002	*1,29	43,21	24,39	5,53	0,210	0,231	0,87	-	-	*6,18
9	0,005	0,08	0,11	0,006	0,0002	3,22	*38,21	21,39	5,12	0,190	0,192	1,53	-	-	6,73
10	0,009	0,23	0,41	0,001	0,0010	2,89	42,89	*18,93	5,39	0,061	0,213	0,35	0,0020	-	6,84
11	0,008	0,21	0,42	0,001	0,0010	2,34	44,75	27,52	*3,82	0,064	0,226	0,50	0,0019	-	*4,99
12	0,007	0,22	0,42	0,001	0,0010	4,02	48,21	26,98	6,12	0,057	0,110	*0,01	0,0021	-	8,13
13	0,006	0,18	0,23	0,003	0,0006	3,91	42,59	25,77	5,32	0,093	*0,078	0,40	-	-	7,28
14	0,005	0,17	0,39	0,003	0,0006	*1,52	43,22	27,82	4,79	0,046	0,188	0,39	-	0,0005	*5,55
15	0,006	0,21	0,21	0,005	0,0007	3,29	43,59	27,03	5,99	0,082	0,194	0,12	0,0009	-	7,64
16	0,008	0,18	0,20	0,004	0,0009	2,41	46,03	22,81	5,09	0,079	*0,063	0,41	0,0008	-	*6,30
17	0,007	0,17	0,22	0,016	0,0004	2,94	46,95	22,70	4,90	0,085	0,152	2,56	0,0043	-	*6,37
Lado izquierdo de la fórmula (1): 0,5 Cu + Mo															
La marca * indica que está fuera de las condiciones reguladas por la presente invención.															

Tabla 2

Clasificación	Ensayo nº	Aleación nº	Reducción de área en el laminado en frío (%)	Dureza HV a 500°C	Resistencia a la corrosión por ácido clorhídrico [velocidad de corrosión] (mm/año)	Resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico [velocidad de corrosión] (mm/año)
Ejemplo de la presente invención	1	1	3,2	401	0,02	0,01
	2	2	4,7	387	0,04	0,01
	3	3	2,8	361	0,05	0,03
	4	4	3,9	398	0,04	0,02
	5	5	4,2	403	0,03	0,02
Ejemplo comparativo	6	*6	3,9	# 298	0,03	0,06
	7	*7	3,7	# 287	0,02	0,03
	8	*8	4,3	368	1,21	0,66
	9	*9	4,0	377	0,58	0,23
	10	*10	4,1	357	0,41	0,12
	11	*11	3,8	# 311	1,72	0,69
	12	*12	3,9	# 298	0,09	0,04
	13	*13	4,1	# 306	0,08	0,03
	14	*14	4,2	368	1,81	0,81
	15	15	-	# 210	0,05	0,01
	16	*16	3,2	# 312	1,47	0,02
	17	*17	3,9	356	1,63	0,03
La marca “-” en la columna de “Reducción de área en el laminado en frío” indica que no se realizó laminado en frío. En las columnas “Resistencia a la corrosión por ácido clorhídrico” y “Resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico” se midieron las diferencias de masa entre antes y después del ensayo, calculando cada velocidad de corrosión. Las marcas * y # indican que está fuera de las condiciones de composición química y dureza HV, respectivamente, reguladas por la presente invención.						

- 5 Las muestras de 2 mm de espesor así obtenidas de cada aleación basada en Ni se mantuvieron a 500°C durante tres minutos y luego se usaron para medir la dureza superficial Vickers a 500°C según JIS Z 2252 (1991) y su norma JIS Z 2244 relacionada (2009), aplicando respectivamente una fuerza de ensayo de 98,07 N. Además, dichas muestras se ensayaron sumergiéndolas en ácido clorhídrico al 10,5% en masa durante 6 horas a 80°C, y en ácido sulfúrico al 70% en masa durante 24 horas a 100°C, respectivamente.
- 10 Después de la inmersión en la solución anterior de ácido clorhídrico se eliminaron los depósitos sobre las superficies de las muestras, y luego se midió cada reducción de masa a partir de las diferencias de masa entre antes y después de la prueba, y se calculó la velocidad de corrosión para evaluar la resistencia a la corrosión por ácido clorhídrico.
- 15 Análogamente, después de la inmersión en la solución anterior de ácido sulfúrico se eliminaron los depósitos sobre las superficies de las muestras, y luego se midió cada reducción de masa a partir de las diferencias de masa entre antes y después de la prueba, y se calculó la velocidad de corrosión para evaluar la resistencia a la corrosión por ácido sulfúrico.
- 20 En la tabla 2 figuran los resultados de medición de la dureza superficial HV a 500°C y los resultados del estudio de la resistencia a la corrosión, tanto por ácido clorhídrico como por ácido sulfúrico.
- 25 De la tabla 2 resulta evidente que en el caso de los ensayos nº 1 a 5, correspondientes a los ejemplos de la presente invención, en los cuales se usaron las aleaciones basadas en Ni 1 a 5 que satisfacen las condiciones reguladas por la presente invención, se obtuvo una excelente resistencia a la corrosión (es decir, tanto por ácido sulfúrico como por ácido clorhídrico), que en concreto es equivalente a la de los ensayos nº 6 y 7 en los cuales se usó Hastelloy C276 y Hastelloy C22, respectivamente. Además, en el caso de los ensayos nº 1 a 5, la dureza HV a 500°C varió entre 361 y 403, y por lo tanto también es evidente que se obtuvo respectivamente una excelente resistencia a la erosión.
- 30 En cambio, en el caso de los ensayos nº 8 a 11, 14, 16 y 17, la velocidad de corrosión aumentó, al menos, en ácido clorhídrico o en ácido sulfúrico; por lo tanto es evidente que su resistencia a la corrosión fue inferior.
- 35 Es decir, si los contenidos de Cu y Mo de las aleaciones 8, 11, 14, 16 y 17 no satisfacen la fórmula (1), es evidente que tanto en las aleaciones basadas en Ni cuyo rango de contenido de cada elemento no cumple el intervalo regulado por la presente invención (ensayos nº 8, 11, 14 y 16) como en la aleación cuyo rango de contenido de cada elemento cumple el rango regulado (ensayo nº 17) aumentó la velocidad de corrosión por ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico en comparación con los ensayos nº 6 y 7, en los cuales se usó Hastelloy C276 y Hastelloy C22 respectivamente, y por lo tanto, es evidente que su resistencia a la corrosión fue inferior.

En el caso del ensayo nº 9, en el cual la aleación 9 utilizada tiene un contenido de Ni inferior al valor regulado por la presente invención, aumentó la velocidad de corrosión en ácido clorhídrico; y por lo tanto su resistencia a la corrosión fue inferior.

- 5 Además, en el caso del ensayo nº 10, en el cual la aleación utilizada 10 tiene un contenido de Cr menor que el valor regulado por la presente invención, aumentó la velocidad de corrosión en ácido clorhídrico; y por lo tanto su resistencia a la corrosión también fue inferior.

- 10 En el caso de los ensayos nº 11 a 13 y 16 - en los cuales se usaron las aleaciones 11 a 13 y 16, cuyo contenido de cualquiera de los elementos Mo, N o W, que tienen el efecto de mejorar la dureza, está fuera del rango regulado por la presente invención – sus respectivas durezas HV a 500°C no llegaron a 350, como en los ensayos nº 6 y 7, en los cuales se usó Hastelloy C276 y Hastelloy C22 respectivamente; por lo tanto es evidente que su resistencia a la erosión fue inferior.

- 15 En el caso del ensayo nº 15, aunque la composición química de la aleación empleada 15 satisface las condiciones reguladas por la presente invención, la dureza del HV a 500°C fue de 210, es decir mucho más baja que en el caso de los ensayos nº 6 y 7 en los cuales se usó Hastelloy C276 y Hastelloy C22 respectivamente. Por lo tanto es evidente que su resistencia a la erosión fue inferior.

- 20 En las aleaciones 1 a 5 basadas en Ni, que satisfacen las condiciones reguladas por la presente invención, se llevó a cabo por separado un ensayo de tracción a alta temperatura utilizando una máquina de ensayos Thermorester para investigar la capacidad de mecanización en caliente. Como resultado se encontró que la capacidad de mecanización en caliente de los mismos era buena.

25 APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- El material de aleación basado en Ni según la presente invención tiene una resistencia a la corrosión equivalente a la de las aleaciones basadas en Ni con elevados contenidos de Mo, como Hastelloy C22 y Hastelloy C276, en un entorno riguroso donde hay corrosión por ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, y además posee una excelente capacidad de mecanización. Asimismo, el material de aleación basado en Ni también tiene una excelente resistencia a la erosión, ya que posee una gran dureza superficial gracias al endurecimiento en solución sólida con N y al mecanizado en frío. Por esta razón, dicho material de aleación basado en Ni puede utilizarse adecuadamente como material de bajo coste para varios tipos de elementos estructurales, tales como los de los economizadores de calderas de aceite pesado, así como los de los equipos de desulfuración de gases de combustión, conductos, chimeneas y similares en las centrales térmicas.
- 30
- 35

REIVINDICACIONES

1. Un material de aleación basado en Ni, que tiene una composición química porcentual en masa formada por C: no más del 0,03%, Si: 0,01 hasta 0,5%, Mn: 0,01 hasta 1,0%, P: no más del 0,03%, S: no más del 0,01%, Cr: no
5 menos del 20% hasta menos del 30%, Ni: más del 40% hasta no más del 50%, Cu: más del 2,0% hasta no más del 5,0%, Mo: 4,0 hasta 10%, Al: 0,005 hasta 0,5%, W: 0,1 hasta 10% y N: más del 0,10% hasta no más del 0,35%, y opcionalmente uno o más elementos seleccionados entre Ca: no más del 0,01% y Mg: no más del 0,01% en vez de una parte de Fe, siendo el resto Fe e impurezas y cumpliendo la siguiente fórmula,

10 $0,5 \text{ Cu} + \text{Mo} \geq 6,5 \quad (1),$

que además tiene una dureza Vickers superficial no menor de 350 a 500°C, donde cada símbolo elemental en la fórmula (1) va acompañado de su contenido porcentual en masa.