

Ni-Cr. Alloys with
Controlled Al-Ti-Si"



MAY 1967

327143

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 25 de Mayo de 1966, con el número 327.143

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED, entidad británica,
establecida en Thames House, Millbank, Londres, Inglaterra,
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA ALEACION"

=====

Diversos artículos tales como recipientes de presión, cam-
biadores de calor y generadores de vapor de agua, o partes de di-
chos artículos, están expuestos durante su uso a agua de alta pu-
reza, bajo presión y a temperaturas elevadas. Estos artículos y
sus partes pueden estar hechos ventajosamente de aleaciones de
níquel-cromo, por ejemplo aleaciones que contienen aproximada-
mente 20% de cromo, o de aleaciones de níquel-cromo-hierro, por
ejemplo aleaciones que contienen 75 a 85% de níquel, 14 a 16% de
cromo y hasta 8% de hierro.

5

10

El agua de alta pureza, por la cual se entiende agua que tie



ne un contenido total en sólidos de menos de aproximadamente una parte por millón en peso y ha sido destilada, desionizada o tratada de otra manera de forma que tenga una resistencia específica de 500.000 ohmios-cm o superior, está normalmente exenta de oxígeno. Sin embargo, se ha comunicado recientemente, sobre la base de ensayos de laboratorio, que si el agua está contaminada con oxígeno y está bajo presión a temperaturas elevadas, por ejemplo de 150°C y superiores, y particularmente en el intervalo de 300 a 350°C, las aleaciones de níquel-cromo y de níquel-cromo-hierro expuestas a ella, están expuestas a fisuración intergranular como resultado de un ataque por corrosión bajo carga estática. Esta fisuración es favorecida también por otros factores, uno de los cuales es la presencia de grietas en la superficie de las aleaciones. La presencia de grietas en una aleación susceptible de ataque por corrosión bajo carga estática tiene el resultado indeseable de que se pueden acumular productos de corrosión en las grietas (el denominado "crecimiento de las grietas") y puede interferir con piezas móviles que tienen bajas tolerancias permisibles. Sin embargo es extremadamente difícil, por no decir imposible, evitar la aparición de grietas y otros defectos superficiales sobre las piezas acabadas hechas a partir de las aleaciones. Otro factor que favorece el ataque por corrosión bajo carga estática es la previa sensibilización de las aleaciones por calentamiento en el intervalo de temperaturas de 425 a 800°C, tal como tiene lugar como resultado de operaciones de soldadura.

Actualmente el mantener exenta de oxígeno al agua de alta pureza implica precauciones laboriosas y ejercer un gran cuidado. Este agua de alta pureza es utilizada en una extensión creciente a presiones y temperaturas elevadas en equipos nucleares,

327143



por ejemplo instalaciones de energía nuclear, y se piensa que el cuidado tomado para evitar su contaminación en uso es responsable de la ausencia de casos de ataque por corrosión bajo carga estática de dichos equipos en la práctica. Sin embargo la posibilidad de contaminación con oxígeno no puede ser totalmente excluida, y en vista de las consecuencias muy graves que podrían resultar de la fisuración por corrosión bajo carga estática de componentes y recipientes de equipos nucleares, existe una necesidad de aleaciones que tengan una resistencia mejorada al ataque por corrosión bajo carga estática por el agua de alta pureza aireada bajo presión a temperaturas elevadas, con el fin de hacer mínimos los riesgos. Es el objeto de este invento crear estas aleaciones.

Este objeto se logra, de acuerdo con el invento, incorporando en aleaciones de níquel-cromo y de níquel-cromo-hierro cantidades controladas de aluminio y titanio menores que las incorporadas normalmente en dichas aleaciones para desoxidarlas y mejorar su capacidad de trabajado en caliente, juntamente con pequeñas cantidades controladas de silicio y también por control de la dureza y tamaño de grano de las aleaciones.

En los dibujos anejos, en los cuales la dureza sobre la escala Vickers está representada gráficamente en función del tamaño de grano en la escala ASTM, el área rayada debajo y a la izquierda de la línea A B en la figura 1 representa la correlación deseada de dureza y tamaño de grano en las aleaciones recocidas, es decir después de un rápido enfriamiento a partir de un tratamiento térmico de recocido. La zona rayada debajo y a la izquierda de la línea CD en la figura 2 representa similarmente la correlación deseada de dureza y tamaño de grano después de un tratamiento térmico de sensibilización que comprende calentar a

327143



700°C durante 1 hora y enfriar con aire.

Las aleaciones de acuerdo con el invento contienen de 14 a 30% de cromo, de 0 a 50% de hierro, de 0,003 a 0,05% de aluminio, de 0,005 a 0,15% de titanio, de 0,01% a 0,3% de silicio y de 5 0,01 a 0,15% de carbono, siendo el resto, aparte de las impurezas y desoxidantes residuales, níquel en una cantidad de al menos 30%.

El tamaño de grano y la dureza de las aleaciones son importantes ya que aleaciones relativamente blandas, de grano fino 10 tienden a tener una mayor resistencia frente al ataque por corrosión bajo carga estática. El tamaño de grano es significativo a causa de que la susceptibilidad al ataque por corrosión bajo carga estática depende de la concentración en carburos en los límites de los granos. Cuanto mayor es el tamaño de grano, mayor 15 es la zona de límite de los granos sobre la cual se distribuye una cantidad dada de carburos, y menor es la concentración en carburo. Por la misma razón el contenido en carbono de una aleación de grano grueso es ventajosamente menor que el contenido en carbono de una aleación de grano fino. Para cualquier tamaño 20 de granos, el contenido en carbono es ventajosamente lo más bajo posible, y preferiblemente no es mayor de 0,03%. Si el contenido en carbono pasa de 0,03%, no es suficiente asegurar simplemente que las aleaciones sean de la composición antes definida sino que además en el estado recocido en el que son normalmente uti- 25 lizadas, su tamaño de grano y su dureza deben estar representados por un punto dentro de la zona rayada de la figura 1. Además, deben satisfacer también la exigencia de que si son sensibilizadas por calentamiento a 700°C durante 1 hora y por enfriamiento con aire, el tamaño de grano y la dureza deben estar representa- 30 dos por un punto dentro de la zona rayada más restringida de la

327143



figura 2. La razón de ésto es que una aleación sensibilizada debe tener mayor resistencia al ataque por corrosión bajo carga estática y por lo tanto la dureza y el tamaño de grano deberán ser menores. El asegurar que las aleaciones posean el tamaño de
5 grano requerido y la dureza requerida, comprende el control de los estados de trabajado mecánico y de recocido.

La dureza y el tamaño de grano dependen a la vez de la composición de las aleaciones y de los tratamientos mecánicos y térmicos dados a las mismas. Así altos contenidos de titanio o alu-
10 minio conducen a una dureza aumentada.

El aluminio, el titanio y el silicio deben estar presentes, sin embargo, al menos en las cantidades mínimas antes indicadas con el fin de asegurar que las aleaciones estén apropiadamente desoxidadas y sean susceptibles de trabajado en caliente. En pre-
15 sencia de cantidades mayores de las máximas, sin embargo, la fisuración por corrosión bajo carga estática puede verificarse por exposición a agua de alta pureza aireada a elevadas presiones y temperaturas. Por ejemplo, se ha verificado fisuración bajo estas condiciones en aleaciones que contienen 0,07% de alu-
20 minio ó 0,17% de titanio ó 0,44% de silicio, que por lo demás están de acuerdo con el invento.

El contenido en hierro de las aleaciones es ventajosamente no mayor de 25% y preferiblemente es no mayor de 10%. La más alta resistencia al ataque por corrosión bajo carga estática está
25 mostrada por aleaciones que contienen de 14 a 25% de cromo, 1 a 8% de hierro, 0,005 a 0,05% de aluminio, 0,01 a 0,1% de titanio, 0,01 a 0,25% de silicio y 0,01 a 0,1% de carbono, siendo el resto níquel aparte de las impurezas y desoxidantes residuales.

30 Entre las impurezas que están comúnmente presentes en alea-



ciones de níquel-cromo-hierro, las cantidades de azufre y fósforo deberán ser mantenidas todo lo bajas que sea posible y compatible con la práctica industrial, y la cantidad de manganeso no deberá pasar de 2% y preferiblemente no es mayor de 1%.

5 Aunque las aleaciones pueden ser recocidas a cualquier temperatura conveniente por encima del margen de sensibilización, es decir al menos de 815°C y hasta 1.150°C, tratamientos de recocido a alta temperatura, con o sin la aplicación de laminación en frío, tienden a estructuras de grano grueso, particularmente
10 cuando las aleaciones son sometidas subsiguientemente a un tratamiento de sensibilización. Para hacer mínimo el tamaño de grano, se prefiere por lo tanto que las aleaciones no sean recocidas a temperaturas por encima de 930°C, y de la manera más ventajosa el recocido se efectúa en el margen de 840 a 900°C. En la
15 parte inferior del intervalo de temperaturas, las aleaciones deberán ser mantenidas a la temperatura de recocido durante aproximadamente 1 a 2 horas o más, mientras que en la parte superior del intervalo de temperaturas, es decir de 1.095°C, deberán ser mantenidas a la temperatura de recocido sólo durante unos pocos
20 minutos. La manera más satisfactoria de lograr un tamaño de grano fino es laminar en frío las aleaciones para reducir el espesor hasta un 50% por ejemplo entre 25% y 40%, y después recocerlas a 840-900°C. Este tratamiento proporciona un tamaño de grano ASTM del número 9 ó menor, y es además beneficioso por el hecho de que se pueden emplear cantidades mayores de carbono, si
25 se desea, que lo que podría ser el caso de otra manera. La laminación en frío es ventajosa ya que conduce a una estructura de grano alargada, que es más resistente al ataque intergranular. La mejor condición es una aleación de bajo contenido en
30 carbono, blanda, y de grano fino y alargado.

327143



A título de ejemplo, se prepararon aleaciones que tenían las composiciones indicadas en la tabla I, en la que las aleaciones 1 a 7 están de acuerdo con el invento y las aleaciones A a M no lo están.

5

327143



TABLA I

Aleación Nº	Composición química							
	Cr %	Fe %	C %	Si %	Ti %	Al %	Mn %	
5	A	16,0	6,9	0,01	0,03	0,05	0,07	<0,01
	B	16,0	6,8	0,01	0,03	0,06	0,56	<0,01
	C	15,6	6,7	0,01	0,03	0,09	2,9	<0,01
	D	15,3	7,5	0,03	0,03	0,17	0,02	<0,01
	E	16,1	6,4	0,05	0,19	0,26	0,07	0,15
	F	16,0	7,2	0,05	0,10	0,32	0,02	0,29
10	G	15,7	7,1	0,02	0,10	0,35	0,01	2,0
	H	16,3	6,8	0,10	0,03	0,96	0,02	<0,01
	I	15,1	8,2	0,06	0,15	2,4	0,09	2,1
	J	16,0	6,8	0,03	0,15	3,0	0,02	0,30
	K	15,7	7,0	0,01	0,02	3,6	0,03	0,06
	L	16,0	6,8	0,01	0,44	0,005	0,02	0,03
15	M	15,9	7,2	0,05	0,03	0,005	0,005	<0,01
	1 ‡	15,9	6,7	0,02	0,04	0,05	0,03	0,04
	2 ‡‡	15,9	6,7	0,02	0,04	0,05	0,03	0,04
	3	16,0	6,8	0,01	0,25	0,005	0,02	0,03
	4	16,3	7,2	0,01	0,02	0,08	0,02	0,07
	5	16,0	6,8	0,01	0,02	0,005	0,01	0,26
20	6	16,0	6,8	0,01	0,02	0,005	0,01	0,54
	7	15,7	6,6	0,01	0,02	0,005	0,01	2,2

‡ contenía 0,007% de boro

‡‡ contenía 0,002% de boro

327143



Todas las aleaciones fueron preparadas por fusión en vacío de materiales de pureza relativamente alta y fueron coladas en forma de lingotes de 4,5 kilogramos. Después de eliminar los defectos superficiales, los lingotes fueron forjados y laminados en caliente para formar planchas de 5 mm de espesor, que después fueron laminadas en frío hasta un espesor de 3 mm de grueso y fueron cortadas en tiras o flejes. Dos tiras de cada aleación fueron sometidas entonces a un tratamiento térmico de recocido que consistía en calentar en solución a 1.065°C durante 15 minutos seguido por un enfriamiento rápido en agua, empleándose deliberadamente la alta temperatura del tratamiento con solución para incrementar la rigurosidad del tratamiento de ensayo. Dos nuevas tiras de cada aleación fueron sometidas a un tratamiento térmico de sensibilización en el que fueron mantenidas a 700°C durante 1 hora y fueron enfriadas con aire. Cada par de tiras fué doblado alrededor de un mandril para formar una pieza de ensayo doblada en U, cuyas alas fueron mantenidas paralelas por medio de un perno. Antes de doblar, una banda de cada par fué rectificada hasta un espesor de 0,125 mm sobre una longitud de 25 mm en el centro, de manera que se formó en ella una grieta en cuña después de doblar.

Las piezas de ensayo fueron sometidas entonces a ensayos de corrosión bajo carga estática en los que fueron colocadas en autoclaves y sumergidas en una solución de ensayo que consistía en agua de alta pureza que había sido saturada con aire a una atmósfera de presión y ajustada a un pH de 10, y los autoclaves fueron cerrados herméticamente con aire en el espacio existente sobre la solución y calentados a 315-350°C.

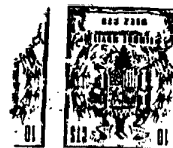
Se continuaron los ensayos durante un máximo de 8 semanas, siendo abiertos los autoclaves cada 2 semanas, y las probetas

inspeccionadas en cuanto a fisuración. Cuando no se observó fisuración de forma visual los ensayos fueron vueltos a comenzar con solución nueva. Las probetas que no mostraron fisuración visible al final de 8 semanas fueron examinadas después metalo-
5 gráficamente.

La tabla II muestra la dureza media y tamaño de grano de cada una de las probetas de cada aleación en las condiciones recocida y sensibilizada; el tiempo en semanas para la aparición de una fisuración visible; y los resultados del examen
10 metalográfico final, en que "C" indica que se formaron fisuras. "-" indica que no se detectaron fisuras después de 8 semanas.

327143

TABLA II



Aleación	Recocida				Sensibilizada				
	VMD	** Tamaño de grano	Visual	Metalo-gráfico	VMD	** Tamaño de grano	Visual	Meta-lográfico	
5	A	143	4	-, - -, -	137	3,5	-, -	C*, -	
	B	141	6,5	8, - C*, -	145	6	-, -	-, -	
	C	148	5	4, - C, -	200	4	2, -	C, C	
	D	142	5,5	-, - C*, -	147	5	-, -	-, -	
	10	E	151	5,5	-, - -, -	148	4	2, 4	C, C
		F	139	4,5	8, - C, -	141	4,5	4, -	C, -
		G	154	4	-, - -, -	148	5,5	4, -	C, -
		H	223	9,5	-, - -, -	207	9,5	8, -	C, -
		I	225	9	-, - C, -	260	9	4, -	C, C
	15	J	176	7	-, - C, -	271	6,5	4, -	C, -
K		236	9	-, - -, -	313	8	6, -	C, -	
L		149	5	-, - C, -	140	5	-, -	-, -	
M		155	5	-, - -, -	154	6	8, -	C, -	
20		1	156	6,5	-, - -, -	138	5,5	-, -	-, -
	2	136	5	-, - -, -	136	5	-, -	-, -	
	3	132	3,5	-, - -, -	132	2,5	-, -	-, -	
	4	144	5	-, - -, -	141	5	-, -	-, -	
	5	135	5	-, - -, -	130	5	-, -	-, -	
	6	158	6	-, - -, -	143	6,5	-, -	-, -	
	7	139	4	-, - -, -	133	5	-, -	-, -	

** = Valor medio de dureza

25 C = Grietas extendidas hasta más de 1/5 de la probeta.

C* = Grietas poco profundas usualmente de aproximadamente 1 a 2 granos de profundidad.



Los resultados de la tabla II muestran que todas las aleaciones A a M que tienen composiciones que no están de acuerdo con el invento se fisuraron durante los ensayos. Las aleaciones H, I y K, que contenían demasiado titanio, tenían alta dureza 5 y se fisuraron aunque tenían un tamaño de grano ASTM nº 8 ó menor. El hecho de que los bajos valores de dureza no proporcionan necesariamente resistencia a la fisuración por corrosión bajo carga estática está demostrado por los resultados de las aleaciones B, C, y F. Estas aleaciones contenían cantidades excesivas 10 de aluminio (aleaciones B y C) y titanio (aleación F), y se fisuraron aunque su dureza de recocido no pasaba de VMD 148. Los resultados para las aleaciones A, D y L muestran también que la presencia de aluminio, titanio o silicio, en cantidades tan pequeñas como 0,07%, 0,17% y 0,44% respectivamente, conduce a la 15 fisuración incluso aunque la relación entre la dureza y el tamaño de grano pueda estar representada por un punto dentro de las zonas rayadas de las figuras 1 y 2. Los resultados para la aleación M indican que cuando la relación de dureza a tamaño de grano de las figuras 1 y 2 no está satisfecha, puede aparecer 20 una fisuración aunque la composición de la aleación esté dentro del margen antes indicado.

En contraste con las aleaciones A a M, las aleaciones núms. 1 a 7 mostraron una satisfactoria resistencia al ataque por corrosión bajo carga estática bajo las mismas condiciones 25 de ensayo. La composición de cada una de las aleaciones números 1 a 7 está de acuerdo con el invento como lo está también la relación entre la dureza y el tamaño de grano.

A causa de sus bajos contenidos en titanio y aluminio, las aleaciones del invento no se endurecen por envejecimiento en 30 ninguna extensión marcada.

327143



El invento incluye artículos y piezas que, durante su uso, están expuestas a agua de alta pureza a temperatura y presión elevadas y que están hechos de aleaciones recocidas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 26 de Mayo de 1965, bajo el nº 459.050, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

12.- Un procedimiento para la preparación de una aleación, que comprende formar una masa fundida, colarla en forma de un lingote que tiene de 14 a 30% de cromo, de 0 a 50% de hierro, de 0,003 a 0,05% de aluminio, de 0,005 a 0,15% de titanio, de 0,01 a 0,3% de silicio y de 0,01 a 0,15% de carbono, siendo el resto, aparte las impurezas y desoxidantes residuales, níquel en una cantidad de por lo menos 30%, y en el que si el contenido de carbono pasa de 0,03%, (a) el tamaño de grano y la dureza están correlacionados de manera que, para cualquier tamaño de grano dado, la dureza no sea mayor que la representada en una gráfica que relaciona la dureza con el tamaño de grano por una curva poco pronunciada trazada por los puntos siguientes:

327143



15 JUN 1967

	Dureza Vickers (VHN)	Tamaño de grano (ASTM)
	228	10
	183	8
	160	6
5	147	4
	138	2

10 y (b), si se calentaran las aleaciones a 700°C durante una hora y se enfriaran con aire, el tamaño de grano y la dureza estarían correlacionados de manera que, para cualquier tamaño de grano dado, la dureza no sería mayor que la representada por una curva poco pronunciada trazada de igual manera por los puntos:

	Dureza Vickers (VHN)	Tamaño de grano (ASTM)
	227	10
15	164	8
	148	6
	137	4
	131	2

trabajar el lingote y recocerlo.

20 2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el contenido en hierro no pasa de 25%.

25 3º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se emplea de 14 a 25% de cromo, de 1 a 8% de hierro, de 0,005 a 0,05 de aluminio, de 0,01 a 0,1% de titanio, de 0,01 a 0,25% de silicio y de 0,01 a 0,1% de carbono, siendo el resto níquel, aparte de impurezas y desoxidantes residuales.

4º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido de carbono no pasa de 0,03%.

327143



5 5^o.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se emplea una composición que comprende sustancialmente 15,9% de cromo, 6,7% de hierro, 0,03% de aluminio, 0,05% de titanio, 0,04% de silicio y 0,02% de carbono, siendo el resto, aparte de las impurezas y desoxidantes residuales. níquel.

6^o.- Un procedimiento para la preparación de una aleación.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 JUN 1967

P.A.

Alberto de Ezaburu
Por Poder

AVS.
23.5.67



Fig. 1.
327143

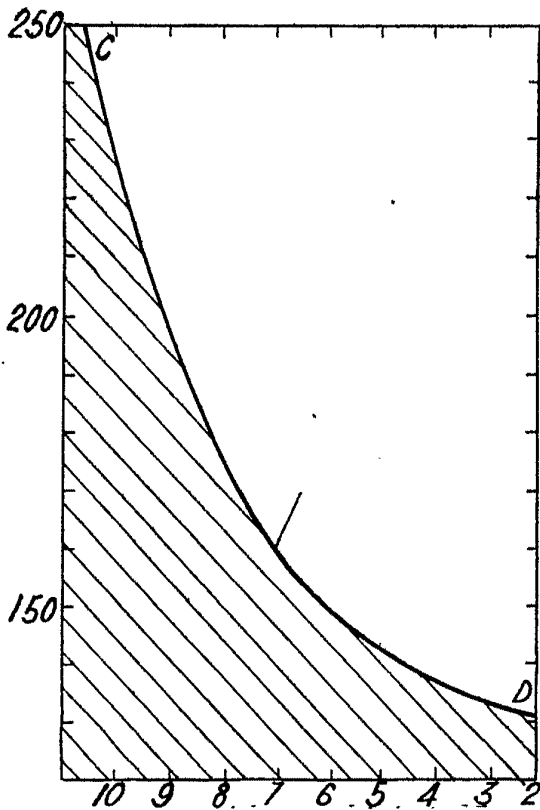
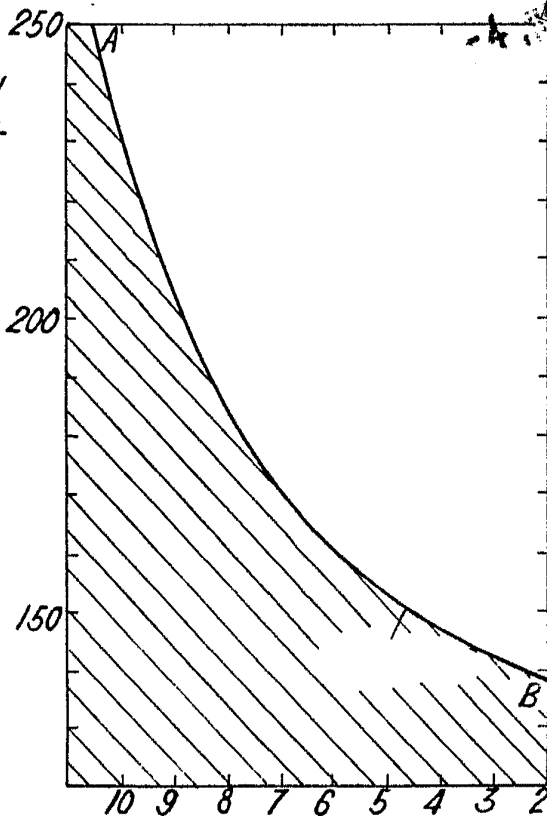


Fig. 2.

Alberto de Echeburu
Por Fory