

1er CERTIFICADO DE ADICION

Your ref: Pats 24/7966/22.



349513

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 264.477, concedida el 20 de mayo de 1961, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALEACIONES DE ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO".

*Solicitante:* UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY, entidad inglesa, residente en 11 Charles II Street, Londres S.W. 1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con aceros inoxidables austeníticos. La patente española nº 264.477 describe y reivindica aleaciones de aceros inoxidables austeníticos que comprenden una proporción de hasta el 0,07 % de carbono, 0,5 a 1 % de manganeso,

5.



0,25 a 0,75 % de silicio, 24 a 26 % de níquel, 19 a 21 % de cromo, discrecionalmente uno de los elementos niobio (hasta el 0,75 %) y titanio el 0,5 %) y el resto hierro e impurezas eventuales, cuyos porcentajes están expresados en peso.

5.

Una aplicación de tales aleaciones ha sido en piezas destinadas a su empleo en el núcleo de reactores nucleares, ya que dichas aleaciones demostraron ser resistentes a la oxidación en refrigerantes típicos para reactores, tales como dióxido de carbono, agua y vapor de agua. Se han efectuado adicionales in-

10.

vestigaciones para determinar si puede obtenerse una mejora en la resistencia a la oxidación variando el contenido de algunos de los constituyentes de las aleaciones en pequeñas proporciones.

15.

Se presentan dos aspectos del problema de la resistencia a la oxidación, siendo uno de ellos el tratar de evitar o reducir la producción de oxidación y el otro tratar de evitar o reducir el desconchado

20.

del óxido formado, pues los expertos en el arte comprenderán que la producción de una película de óxido que sea firmemente adherente al metal inhibe toda ulterior producción de óxido. Un tercer aspecto del problema, relacionado con los anteriores, es el de tratar

25.

de evitar o reducir la producción de óxidos desconchados que, como resultado de la irradiación en un reactor nuclear, han inducido una radiactividad de prolongada duración, pues si tales óxidos fuesen transportados alrededor del circuito refrigerante y se alojasen

30.

en alguna zona a la que se requiera un acceso a efectos



5. de mantenimiento (por ejemplo, cambiadores de calor en los que se genera vapor de agua para las turbinas productoras de energía), una creciente concentración de óxido dotado de radiactividad de prolongada duración podría crear un peligro para el personal encargado de tal mantenimiento.

10. Es por consiguiente un objeto de la invención especificar aleaciones adecuadas para la fabricación de piezas destinadas a entrar en contacto con refrigerante de reactor nuclear, cuyas aleaciones constituyen una modificación de las descritas y reivindicadas en la patente española nº 264.477 y presentan propiedades perfeccionadas en lo que respecta a resistencia a la oxidación, anti-desconchado y duración de la actividad inducida de los óxidos desconchados.

15. De acuerdo con la invención, en aleaciones según se reivindican en la citada patente española, el límite inferior de contenido en manganeso es reducido al mínimo obtenible mediante técnicas normales de fabricación. Un nivel mínimo del 0,1 % en peso de manganeso es fácilmente conseguible y mediante cuidadoso control de fabricación, puede alcanzarse un nivel del 0,05 % en peso, aproximadamente, de manganeso.

20. Las aleaciones de minimizado contenido en manganeso de acuerdo con la invención han resultado poseer una mejorada resistencia a la oxidación en los refrigerantes de reactor, en comparación con las aleaciones reivindicadas en la citada patente española, que tienen unos contenidos en manganeso del orden del 0,5 al 1 % en peso.



Las figuras 1 y 2 de los adjuntos dibujos son curvas de ganancia de peso (microgramos/cm<sup>2</sup>)/tiempo (horas), obtenidas de ensayos de corrosión en dióxido de carbono a 750<sup>o</sup> y 850<sup>o</sup>C de un acero de bajo contenido en manganeso, rectas inferiores, de acuerdo con la presente invención y de un acero "standard", rectas superiores, con un contenido en manganeso tal como el reivindicado en dicha patente española.

10. El acero de bajo contenido en manganeso presentaba la siguiente composición analizada: 20,68 % de cromo, 24,95 % de níquel, 0,28 % de niobio, 0,02 % de carbono, menos del 0,05 % de manganeso, 0,61 % de silicio y el resto hierro, todos cuyos porcentajes están expresados en peso.

15. El acero "standard" presentaba la siguiente composición analizada: 20 % de cromo, 25,6 % de níquel, 0,70 % de niobio, 0,02 % de carbono, 0,73 % de manganeso, 0,60 % de silicio y el resto hierro, cuyos porcentajes están también expresados en peso.

20. Se cortaron en frío muestras para oxidación de los aceros a partir de láminas o tiras, se desengrasaron y finalmente se electropulimentaron en una solución de ácido sulfúrico - ácido ortofosfórico - agua (2:1:2). Antes de la oxidación, se recoció al vacío

25. las muestras a 1000<sup>o</sup>C durante 2 horas. Se oxidaron muestras preparadas a 750 y 850<sup>o</sup>C en dióxido de carbono purificado que contenía menos de 2 v.p.m. de oxígeno y 3 v.p.m. de agua. Se registraron mediciones individuales de ganancia de peso (microgramos por centímetro cuadrado) de muestras de ambos aceros después de

30.



una oxidación de 0, 1, 1, 10 y 100 horas a cada una de las temperaturas de reacción. Los trazados log-log de los datos obtenidos son tal como se muestran en las figuras 1 y 2.

5. En ambas figuras 1 y 2 puede verse que el acero de bajo contenido en manganeso evidencia una disminución de ganancia de peso en comparación con el acero standard, tanto a 750 como a 850°C. Así, el peso total de óxido es reducido, disminuyéndose de ese modo la concentración de óxido desconchado que puede acumularse en una parte no deseable del reactor.

10. Como aspecto adicional de la presente invención, en tales aleaciones de minimizado contenido en manganeso pueden añadirse itrio y gadolinio en las proporciones del 0,025 al 1 % en peso.

15. En la referida patente española se especificaron las proporciones máximas de varias impurezas para aleaciones destinadas a emplearse en la fabricación de piezas a emplear en el núcleo de un reactor nuclear. Se ha descubierto ahora que para contribuir al objeto de reducir el peligro radiactivo debido a concentraciones de óxidos desconchados, el límite superior de impureza de cobalto especificado en dicha patente es ventajosamente reducido al 0,005 ó incluso al 0,001 % en peso y que el tántalo se especifica ahora como impureza que no debe hallarse presente en proporciones superiores al 0,025 % en peso.

20. La adición de itrio y gadolinio a aleaciones de acuerdo con la invención ha demostrado ser efectiva para reducir el desconchado de los óxidos. Una preferi
- 25.
- 30.



da adición es la del 0,5 % en peso y aunque mayores adiciones pueden resultar beneficiosas, el costo extremadamente elevado de este metal impide en la práctica mayores adiciones.

5. A fin de producir aleaciones estabilizadas con niobio y con impureza de tántalo comprendida dentro del citado límite superior del 0,025 % en peso, será probablemente necesario emplear niobio puro como adición aleadora en la etapa de preparación, en lugar de emplear ferro-niobio como hasta ahora, puesto que este último contiene una proporción de tántalo demasiado elevada.

- N O T A -

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 19 de enero de 1967, bajo el número 2954/67; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita 1er Certificado de Adición en España, sobre "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 264.477, concedida el 20 de mayo de 1961, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALEACIONES DE ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.
- 30.



5. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 264.477, concedida el 20 de mayo de 1961, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALEACIONES DE ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO", caracterizadas porque el limite inferior de contenido en manganeso, se reduce al mínimo obtenible mediante técnicas de fabricación normales.

10. 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el limite inferior de contenido en manganeso se reduce a una proporción del 0,1 % en peso, aproximadamente.

15. 3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el limite inferior de contenido en manganeso se reduce a una proporción del 0,05 % en peso, aproximadamente.

4ª.- Mejoras según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque adicionalmente se incorpora itrio o gadolinio en una proporción del orden del 0,025 al 1 % en peso.

20. 5ª.- Mejoras según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque los limites superiores de cobalto y tántalo, presentes como impurezas eventuales, son del orden de 0,005 % y 0,025 % en peso, respectivamente.

25. 6ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la



patente principal nº 264.477, concedida el 20 de mayo de 1961, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALEACIONES DE ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

5. Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY

J. GOMEZ ACEBO Y MODER  
c. b. / c. m. de: F. Hernández Ruiz

19 ENE. 1960

Fig. 1.

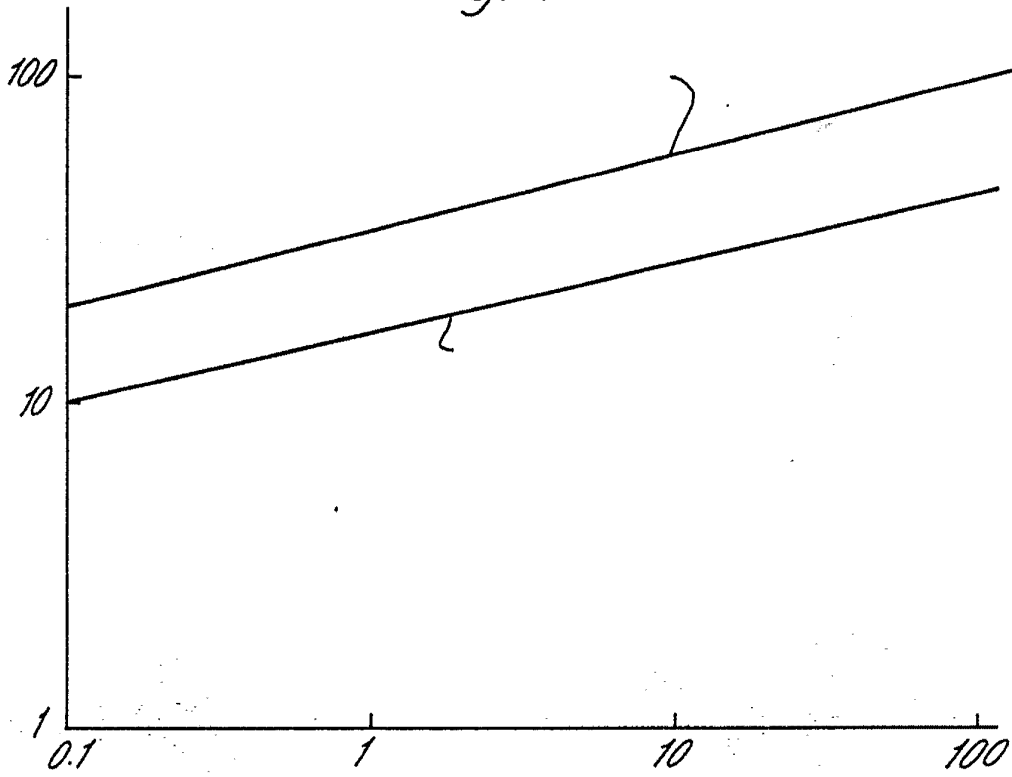


Fig. 2.

