

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(19) ES	(11) NUMERO 411.646	(13) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 15.2.73	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 07064/72 prov. (parcial)	(32) FECHA 16.2.72	(33) PAIS G. Bretaña
---	-----------------------	-------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C 22 C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ARTICULOS METALICOS DE UNA ALEA CION DE NIQUEL-HIERRO"
--

(71) SOLICITANTE (S) INTERNATIONAL NICKEL LIMITED
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Thames House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra
--

(72) INVENTOR (ES) George Norman Flint, Thomas Ernest Evans y Anthony Christo- pher Hart
--

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
--

1 Esta invención se refiere a un procedimiento pa-
ta producir artículos metálicos a partir de aleaciones que
tienen una buena resistencia a la corrosión en medios que
contienen cloruros y en medios ácidos, combinada con una bue
5 na elaborabilidad en caliente y en frío, y también soldabi-
lidad. Hay una demanda de tales artículos para una amplia
gama de aplicaciones en la industria química y en otras in-
dustrias. Así, partes de las instalaciones de procesos quí-
micos pueden estar expuestas por un lado a soluciones áci-
10 das altamente corrosivas y por el otro a aguas salobres que
contengan cloruros o a agua del mar, empleadas para el en-
friamiento o el calentamiento. Para este objeto se requie-
re una resistencia eficaz al agrietamiento debido a la co-
rrosión por esfuerzos, a la corrosión intergranular, a la
15 corrosión alveolar superficial y a la corrosión en el inte-
rior de las fisuras. La resistencia a la corrosión alveolar
superficial, a la corrosión en el interior de las fisuras
y a la corrosión por esfuerzos se requiere también para ar-
tículos sumergidos en agua del mar, por ejemplo, maromas
20 de alambre trenzado para cables de amarre y similares, que
además requieren elevada resistencia a tracción y alto lí-
mite elástico, y armaduras exteriores de cables.

 De estos tipos de corrosión, la corrosión en el
interior de las fisuras es una forma particularmente fuer-
25 te de ataque que puede ocurrir en piezas de metal o de alea-
ciones que tengan depresiones o cavidades donde puede acu-
mularse líquido estacionario. Tales depresiones pueden pro-
ducirse, por ejemplo, en la zona en que se unen dos piezas
o en la que la pieza lleva una junta o una arandela, etc.,
30 y el líquido que se acumula puede ser aquél en el que la

1 pieza está sumergida o un líquido que se pasa a través o
alrededor de la pieza. La corrosión en el interior de las
fisuras es particularmente probable que ocurra en medios
ambientes que contienen cloruros.

5 El objeto de la solicitante en la presente inven-
ción es proporcionar artículos hechos de una aleación eco-
nómica, resistente a la corrosión e idónea para éstos y pa-
ra una amplia gama de otros usos.

10 En la patente española Nº 346.269 de la firma so-
licitante se ha descrito y reivindicado la preparación de
aleaciones que contienen de 30 a 40% de níquel, de 17 a 22%
de cromo, de 5,5 a 9,25% de molibdeno, de 1 a 3,25% de ni-
bio con o sin hasta 2% de tántalo, estando el contenido de
niobio más la mitad del contenido de tántalo entre 1 y
15 3,25%, y estando correlacionados entre sí los contenidos
de níquel, molibdeno y la suma del de niobio más una mitad
del de tántalo, de 0 a 0,03% de carbono, de 0 a 1,5% de man-
ganés, de 0 a 1% de silicio, de 0 a 0,6% de titanio, de
0 a 0,6% de aluminio, de 0 a 2% de vanadio, de 0 a 2% de
20 cobre, de 0 a 1% de wolframio, de 0 a 0,08% de magnesio,
de 0 a 0,005% de boro, de 0 a 0,05% de calcio y de 0 a 0,02%
de circonio, siendo el resto, excepto las impurezas, de hie-
rro.

25 Se afirma en esta memoria descriptiva anterior
que cantidades bajas de niobio, por ej. 0,2 ó 0,5%, son
ineficaces para impartir resistencia a la corrosión en el
interior de las fisuras a los artículos hechos de las alea-
ciones, y que es ventajoso que haya por lo menos 1,5% de
niobio presente. Además, el contenido de cobre de las alea-
30 ciones es preferiblemente no superior a 0,75%.

1 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que se
 hacen artículos dotados de la mejor combinación de elabora-
 bilidad con resistencia a la corrosión en el interior de
 las fisuras en medios que contienen cloruros y con resis-
 5 tencia a la corrosión en ácidos, a partir de aleaciones que
 tienen contenidos de niobio inferiores a 1, y contenidos
 de cobre de 1,4 a 3,5%, en las que hay una correlación es-
 pecial de los contenidos de níquel, cobre, cromo y molibde-
 no.

10 La presente invención proporciona un procedimien-
 to para la producción de artículos metálicos que tienen bue-
 na resistencia a la corrosión en cloruro y en medios áci-
 dos y que son soldables, que comprende formar una masa fun-
 dida de aleación que contiene de 33 a 45% de níquel, de
 15 1,4 a 3,5% de cobre, siendo la suma de los contenidos de
 níquel y de cobre de por lo menos 35%, de 14,5 a 20,5% de
 cromo y de 8,5 a 9,5% de molibdeno, estando el valor de la
 expresión:

$$20 \quad 4[\% \text{ Cr} + 2(\% \text{ Mo})] - [(\% \text{ Ni}) + (\% \text{ Cu})]$$

entre 99 y 107, de 0 a 0,9% de niobio y de 0 a 0,05% de car-
 bono, siendo el resto, excepto las impurezas, hierro; aña-
 dir a la masa fundida uno o ambos de aluminio y titanio en
 una cantidad de hasta 0,7% y 0,8%, respectivamente, para
 25 mejorar la elaborabilidad de la aleación; desoxidar la ma-
 sa fundida con uno o más de manganeso en una cantidad no
 superior a 1%, boro en una cantidad no superior a 0,005%,
 silicio en una cantidad no superior a 0,5%, magnesio en
 una cantidad no superior a 0,05%, circonio en una cantidad
 30 no superior a 0,8% y calcio en una cantidad no superior a

1 0,05%; verter la masa fundida en un molde y dejar que solidifique para formar un lingote de la aleación; y trabajar el lingote por extrusión, laminación o forja para formar el artículo metálico.

5 El níquel en una cantidad de al menos 33% es necesario para una resistencia adecuada a la corrosión en el interior de las fisuras, pero cantidades superiores a 45% aumentan indebidamente el costo. El contenido de níquel no excede preferiblemente de 41,5% y más preferiblemente no
10 excede de 38%.

El cobre imparte resistencia a la corrosión en medios ácidos y a este objeto debe estar presente en una cantidad de como mínimo 1,4%. Sin embargo, una cantidad superior a 3,5% perjudica la elaborabilidad en caliente de
15 las aleaciones formadas en el procedimiento y preferiblemente el contenido de cobre no excede de 2%. Además el contenido de níquel más el de cobre deben ser de por lo menos 35% para que haya una adecuada resistencia a la corrosión en el interior de las fisuras. El contenido de níquel más
20 el de cobre no exceden preferiblemente de 43% y más preferiblemente son de 35,4 a 39,4%.

El cromo proporciona a los artículos resistencia a la corrosión en general y es necesario al menos 14,5% para este objeto, en especial en lo que respecta a la corrosión en el interior de las fisuras. No obstante, cantidades superiores a 20,5% afectan perjudicialmente a la resistencia a la corrosión en el interior de las fisuras y además
25 tienen un efecto adverso sobre la elaborabilidad de las aleaciones formadas. Preferiblemente el contenido de cromo es de 17 a 18%.
30

1 El molibdeno debe estar presente en cantidades desde 8,5 a 9,5% para dar resistencia a la corrosión en el interior de las fisuras y se ha encontrado que cantidades por debajo o por encima de este intervalo estrechamente de
5 finido afectan adversamente a esta propiedad. Además, cantidades superiores a 9,5% de molibdeno conducen a una deficiente elaborabilidad. Preferiblemente el contenido de molibdeno no excede de 9,3%.

10 Además de las anteriores limitaciones de la composición de la aleación, para conseguir la deseada combinación de propiedades es también necesario correlacionar los contenidos de níquel, cobre, cromo y molibdeno de las aleaciones de forma que el valor de la expresión:

$$15 \quad 4 \left[(\% \text{ Cr}) + 2(\% \text{ Mo}) \right] - \left[(\% \text{ Ni}) + (\% \text{ Cu}) \right]$$

sea de 99 a 107.

20 El niobio puede estar optativamente presente en una cantidad no superior a 0,9%, para estabilizar los carburos y reducir al mínimo la corrosión intergranular en el estado soldado, y para este fin está presente preferiblemente 0,3% de niobio como mínimo. El carbono puede estar también presente en una cantidad que, con objeto de evitar la corrosión intercrystalina de la soldadura, tiene que ser inferior a 0,05% y preferiblemente no debe exceder de 0,03%.
25 Si el contenido de carbono no excede de 0,03%, el contenido de niobio es preferiblemente inferior a 0,7%.

30 Con respecto a las adiciones de titanio y aluminio a la masa fundida para obtener una elaborabilidad mejorada, estos elementos pueden tender a formar inclusiones de óxido que pueden perjudicar la calidad superficial de cha-

1 pas laminadas de las aleaciones. Sin embargo, la presencia
de uno de estos elementos o de ambos, en cantidades residua
les de hasta 0,8 y 0,7% respectivamente, mejora la lamina-
ción en caliente de las aleaciones y por consiguiente estos
5 elementos son ventajosamente adicionados con este fin. El
contenido residual de titanio es preferiblemente de 0,2 a
0,7% y el contenido residual de aluminio es preferiblemen-
te de 0,05 a 0,15%. El titanio puede también actuar en las
aleaciones como un estabilizante de los carburos.

10 Las aleaciones preferidas para uso en el procedi-
miento de la invención contienen nominalmente 35% de níquel,
17,5% de cromo, 9% de molibdeno y 1,7% de cobre, con o sin
0,5% de niobio y 0,5% de titanio y un máximo de 0,03% de
carbono.

15 La masa fundida de aleación puede hacerse al ai-
re, preferiblemente en un horno de inducción por alta fre-
cuencia con un revestimiento básico, aunque puede usarse lá
fusión al vacío si se desea. Cuando se emplea la fusión al
aire es preferible desoxidar las aleaciones con calcio,
20 siendo una adición adecuada la de 0,05% en forma de sili-
ciuro cálcico, níquel-calcio o calcio-aluminio. El conteni-
do de calcio retenido no debe exceder de 0,05% y es venta-
josamente de 0,004 a 0,01%. También se puede emplear sili-
cio como un desoxidante primario por sí mismo y el conteni-
do de silicio de las aleaciones, procedente de tal uso o
25 procedente de la adición de siliciuro cálcico, no debe ex-
ceder de 0,5%.

30 Otros elementos que pueden ser usados para la des-
oxidación incluyen titanio, aluminio, magnesio, boro, cir-
conio y manganeso. Igual que el titanio y el aluminio, tan

1 to el magnesio como el circonio tienden a formar inclusiones de óxido que pueden perjudicar la calidad superficial de la chapa, pero el magnesio hasta en 0,05% y el circonio hasta en 0,8% pueden usarse ventajosamente para desoxidar
5 las aleaciones si éstas han de ser extruídas antes de su posterior elaboración en caliente. Si se emplea manganeso, no debe haber presente más de 1% en las aleaciones y si se usa boro no debe haber presente más de 0,005%.

10 Seguidamente se darán algunos ejemplos de la invención.

EJEMPLO 1

Un lingote para forja de 80 mm de diámetro y con un peso de 11,5 kg se coló a partir de una aleación que
15 contenía 33,5% de níquel, 17,1% de cromo, 8,8% de molibdeno, 1,95% de cobre, 0,48% de niobio, 0,035% de carbono, 0,27% de manganeso, 0,27% de silicio, 0,48% de titanio, 0,47% de aluminio, 0,005% de calcio, siendo el resto, excepto las impurezas, de hierro (Aleación Nº 1). La aleación
20 se preparó por fusión por inducción al vacío, incluyendo una etapa final de desoxidación con calcio. El lingote se forjó a 1150°C para obtener una plancha de 20 mm de espesor que después se laminó en caliente para formar una plancha de 3 mm. Después de un desbastado superficial para eliminar la capa de cascarilla de oxidación, la plancha se recoció durante una hora a 1150°C, se decapó en una solución de permanganato potásico/hidróxido sódico, y se laminó en frío para formar una chapa de 1 mm de espesor. Después del laminado en frío el material de la chapa se recoció, de nuevo durante una hora a 1150°C. Muestras cortadas de la cha-
30

1 pa recocida se sumergieron en soluciones acuosas hirviendo
de ácidos sulfúrico y fosfórico durante cinco periodos, ca
da uno de ellos de 20 horas de duración. Las velocidades
5 medias de corrosión, calculadas partir de la pérdida de
peso de las muestras, fueron equivalentes a una penetración
de 0,18 mm por año en ácido sulfúrico al 5% hirviendo y de
0,25 mm por año en ácido fosfórico al 75% hirviendo.

EJEMPLO 2

10 Un lingote para extrusión de 3 kg, colado de la
misma aleación que en el Ejemplo 1, se extruyó desde un
diámetro de 50 mm a un diámetro de 16 mm, se rectificó sin-
centrar hasta un diámetro de 8,6 mm y se estiró en frío
hasta obtener un alambre de 0,25 mm de diámetro que se re-
15 coció a 1150°C en varias fases durante la reducción en frío.
La reducción en frío obtenida en el último pase fué supe-
rior al 95%. La resistencia a la tracción del alambre de
0,25 mm de diámetro en estado acabado de estirar fué de
1780 MN/m².

EJEMPLO 3

20 Una carga u hornada de 55 kg de una aleación que
contenía 34,5% de níquel, 17,7% de cromo, 8,6% de molibde-
no, 1,75% de cobre, 0,47% de niobio, 0,016% de carbono,
25 0,23% de manganeso, 0,25% de silicio, 0,25% de titanio,
0,004% de calcio, siendo el resto, excepto las impurezas,
de hierro (Aleación Nº 2), se preparó por fusión por induc-
ción al vacío y subsiguientemente se coló en lingotes y
elaboró para obtener una chapa de 1 mm de espesor por pro-
30 cedimientos similares a los descritos en el Ejemplo 1. Los

1 ensayos de corrosión en el interior de las fisuras se rea-
lizaron colocando muestras de 50 mm x 25 mm, cortadas del
material de la chapa recocida, horizontalmente entre dos
vidrios de reloj de forma que las superficies convexas de
5 los vidrios de reloj estuvieran en contacto con las super-
ficies planas de la muestra, formando así fisuras en las
proximidades de los puntos de contacto. Los conjuntos de
probetas se sumergieron en solución al 1% de cloruro férrico
y se mantuvieron en ella a una temperatura de 60°C du-
10 rante 40 horas. Este ensayo es un ensayo de detección, que
producirá una corrosión severa en las zonas de fisuras de
los materiales susceptibles a esta forma de ataque. De seis
muestras idénticas de la aleación ensayada, cuatro permane-
cieron completamente libres de ataque en las regiones de
15 las fisuras, mientras que en los otros dos casos sólo se
produjo una muy ligera cantidad de corrosión en las fisu-
ras, que ascendió a menos de 10 mg de pérdida en peso.

EJEMPLO 4

20 Cuatro aleaciones (Nos. 3 a 6) con la composición
mostrada en la tabla se fundieron al vacío, se colaron en
forma de lingotes de 3 kg y 50 mm de diámetro, y se extru-
jeron en moldes de acero dulce a 1200°C para obtener barras
cuadradas de 16 mm. Las barras se trataron térmicamente a
25 1200°C durante 1/2 hora y se enfriaron rápidamente en agua.
Seguidamente se eliminaron los restos de los moldes de ace-
ro dulce por decapado. Después se llevaron a cabo los ensa-
jos de corrosión en el interior de las fisuras sobre probetas
de este material. Cada probeta era de un tamaño unifor-
30 me y consistía en dos partes, la primera de las cuales era

1 una funda cilíndrica y la segunda tenía una parte estrecha
da con forma de pistón y dimensionada para que se acoplara
ajustadamente en el interior de la primera parte. La segun
5 da parte tenía además un resalto en el que podía apoyarse
la primera parte, siendo el resalto de forma tal que se for
maba una fisura entre el resalto y la primera parte. Cuando
las dos partes se encajaban una en otra, la probeta era
esencialmente cilíndrica en su aspecto externo, siendo su
diámetro de 12,7 mm y su longitud de 45 mm. Cada probeta
10 se sumergió en una solución de cloruro férrico al 10% a
60°C durante 18 horas. Cada probeta se pesó antes y después
de la inmersión, y la pérdida de peso se muestra en la Tabla.



30 25 20 15 10 5 1

TABLA

Composición (%)

Aleación Nº.	Ni	Cu	Cr	Mo	Nb	C	Mn	Si	Ti	Al	Ca	Pérdida de peso (mg)
3	35,4	1,6	19,3	9,3	0,50	0,022	0,25	0,35	0,54	0,49	<0,005	0
4	40,2	1,4	19,2	8,9	0,50	0,018	0,20	0,30	0,58	0,45	<0,005	0
5	35,5	1,8	15,7	6,3	0,50	0,025	0,20	0,30	0,60	0,47	0,005	634,8
6	35,4	1,9	20,5	6,2	0,50	0,024	0,25	0,30	0,54	0,55	0,006	468,8

1 La comparación de las muestras de las Aleaciones
Nos. 3 y 4 (de acuerdo con la invención) con las muestras
de las Aleaciones Nos. 5 y 6 (fuera de la invención) de-
muestra con claridad la superioridad de los artículos de
5 la invención en cuanto a resistencia a la corrosión en el
interior de las fisuras. La comparación de la muestra de
la Aleación No. 3 con la de la aleación No. 6, en particu-
lar, teniendo ambas composiciones similares excepto por los
diferentes contenidos de molibdeno, hace resaltar el cui-
10 dadoso control del contenido en molibdeno necesario para
conseguir las propiedades deseadas.

Los lingotes formados a partir de la masa fundi-
da pueden ser fácilmente trabajados en frío y en caliente.
Así, pueden ser extruídas, laminadas o forjadas, por ejem-
15 plo, a 1150°C, laminadas en frío para obtener chapas o fle-
jes, estiradas en frío para obtener alambre y recaladas
en frío. Para una ductilidad en frío óptima los materiales
trabajados en caliente deben ser recocidos a unos 1150°C,
por ejemplo durante una hora aproximadamente. No es neces-
20 ric enfriar rápidamente en agua a partir de la temperatura
de recocido, pero debe evitarse un enfriamiento muy lento,
tal como un enfriamiento en el horno, para reducir al mí-
nimo los riesgos de inestabilidad estructural.

Los artículos pueden soldarse fácilmente por las
25 técnicas de metal-gas inerte y de wolframio-gas inerte.

Los artículos de la invención pueden ser ventajo-
samente cambiadores de calor de placas, cambiadores de ca-
lor tabulares, maromas de alambre náuticas, armaduras exte-
riores de cables, elementos de fijación, evaporadores, por
30 ej. para soluciones de ácido fosfórico o de cloruros, ins-

1 talaciones blanqueadoras de pasta y de papel, e inserciones
quirúrgicas, y también capas superpuestas sobre objetos que
pueden estar sometidos a la corrosión en fisuras, por ejem-
plo en placas tubulares, asientos de válvulas y hélices de
5 paso modificable.

Todos los porcentajes en esta memoria descriptiva y reivindicaciones son en peso.

10

REIVINDICACIONES

15

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 que se
20 recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para producir artículos metálicos de una aleación de níquel-hierro que tienen buena resistencia a la corrosión en cloruro y en medios ácidos y que son soldables, que comprende formar una masa fundida
25 de aleación que contiene de 33 a 45% de níquel, de 1,4 a 3,5% de cobre, siendo la suma de los contenidos de níquel y de cobre de por lo menos 35%, de 14,5 a 20,5% de cromo y de 8,5 a 9,5% de molibdeno, estando el valor de la expresión:

30

$$4\left[\frac{\% \text{ Cr}}{100} + 2\left(\frac{\% \text{ Mo}}{100}\right)\right] - \left[\frac{\% \text{ Ni}}{100} + \left(\frac{\% \text{ Cu}}{100}\right)\right]$$

1 entre 99 y 107, de 0 a 0,9% de niobio y de 0 a 0,05% de carbono, siendo el resto, excepto las impurezas, hierro; añadir a la masa fundida uno o ambos de aluminio y titanio en una cantidad de hasta 0,7% y 0,8%, respectivamente, para
5 mejorar la elaborabilidad de la aleación; desoxidar la masa fundida con uno o más de manganeso en una cantidad no superior a 1%, boro en una cantidad no superior a 0,005%, silicio en una cantidad no superior a 0,5%, magnesio en una cantidad no superior a 0,05%, circonio en una cantidad
10 no superior a 0,8% y calcio en una cantidad no superior a 0,05%; verter la masa fundida en un molde y dejar que solidifique para formar un lingote de la aleación; y trabajar el lingote por extrusión, laminación o forja para formar el artículo metálico.

15 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la masa fundida de la aleación contiene níquel en una cantidad no superior a 41,5% y cobre en una cantidad no superior a 2,0%, no excediendo de 43% la suma de los contenidos de níquel y de cobre.

20 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que la masa fundida de la aleación no contiene más de 38% de níquel.

25 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª o la reivindicación 3ª, en el que la masa fundida de la aleación contiene níquel y cobre en cantidades cuya suma es de 35,4 a 39,4%.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 4ª, en el que la masa fundida de la aleación contiene de 17 a 18% de cromo.

30 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei

1 vindicaciones 2ª a 5ª, en el que la masa fundida de la aleación no contiene más de 9,3% de molibdeno.

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 6ª, en el que la masa fundida de la aleación no contiene más de 38% de níquel, siendo la suma de los contenidos de níquel y de cobre de 35,4 a 39,4%, de 17 a 18% de cromo y no más de 9,3% de molibdeno.

8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 7ª, en el que la masa fundida de la aleación contiene por lo menos 0,3% de niobio.

9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 8ª, en el que la masa fundida de la aleación no contiene más de 0,03% de carbono.

10 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la elaborabilidad de la aleación se mejora por la adición de 0,2 a 0,7% de titanio.

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la elaborabilidad de la aleación se mejora por la adición de 0,05 a 0,15% de aluminio.

20 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la masa fundida de la aleación contiene 35% de níquel, 17,5% de cromo, 9% de molibdeno y 1,7% de cobre.

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que la masa fundida de la aleación contiene 0,5% de niobio, 0,5% de titanio y no más de 0,03% de carbono.

25 14ª.- Un procedimiento para producir artículos metálicos de una aleación de níquel-hierro.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

1

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

5

Madrid, 31 MAR. 1976

P.A.

Alberto de Euzkadi

Por Poder



10

15

20

25

30

JAR.