



ESPAÑA

20 JUL. 1978

ES

11

NUMERO

465068

FECHA DE PRESENTACION

A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

<b>50</b> PRIORIDADES:		
<b>51</b> NUMERO	<b>52</b> FECHA	<b>53</b> PAIS
P 27 01 329.2	14 Enero 1977	Alemania
<b>47</b> FECHA DE PUBLICIDAD	<b>51</b> CLASIFICACION INTERNACIONAL	<b>62</b> PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<i>erc</i>	
<b>54</b> TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para la preparación de un acero al cromo-molibdeno-níquel, ferrítico, estable frente a la corrosión".		
<b>71</b> SOLICITANTE (S)		
THYSSEN EDELSTAHLWERKE AG.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
4150 Krefeld 1, Oberschlesienstrasse 16 (Alemania)		
<b>72</b> INVENTOR (ES)		
Dr. Rudolf Oppenheim, Dr. Heinrich Kiesheyer, Dr. Helmut Brandis, Dr. Gustav Lennartz y Dr. Rainer Thielmann.		
<b>73</b> TITULAR (ES)		
<b>74</b> REPRESENTANTE		
Carlos Fernández Candelas		

El invento concierne a la preparación de un acero al cromo-molibdeno-níquel, ferrítico, con elevada estabilidad química tanto frente al ataque por corrosión general e intercrystalino, como también frente a corrosión por fisuración en agujeros, en rendijas y bajo esfuerzo en soluciones que contienen cloruros para la fabricación de objetos, que deben tener un límite - 0,2 a la temperatura ambiente de al menos 520 N/mm<sup>2</sup> así como una tenacidad al impacto con entalladura de al menos 40 J a 0°C y de al menos 70 J a 20°C en probetas DVM, a saber garantizado para productos planos tales como chapa o banda con al menos 10 mm de espesor y material en forma de barra redondo con un diámetro hasta al menos 60 mm o tetragonal.

A diferencia de los aceros al cromo-níquel-molibdeno, austeníticos, en calidad los materiales normales para la construcción de aparatos químicos, los aceros al cromo-molibdeno, ferríticos, de alto grado de aleación, poseen tal como es sabido, además de una buena estabilidad frente al ataque general por corrosión así como frente a la corrosión intercrystalina, en rendijas y en agujeros, como ventaja esencial también una sobresaliente estabilidad frente a la corrosión por fisuración bajo esfuerzos, especialmente en soluciones ricas en cloruros, incluso calientes. Sin embargo, también se conocen como desventajas de los aceros ferríticos habituales su fragilidad en frío así como sus propiedades insatisfactorias para soldadura.

Ciertamente, ya al comienzo de los años cincuenta,

mediante la fusión en vacío que se desarrolló entonces, se -  
pudieron disminuir por primera vez los contenidos de carbono y nitrógeno a los bajos valores necesarios, menores de -  
0,01%, y de este modo se pudieron eliminar las causas de la  
5 fragilidad en frío y de las dificultades para soldadura; no  
obstante, tampoco los progresos adicionales de la metalurgia  
en vacío aproximadamente hacia el final de los años sesenta  
condujeron a ninguna producción digna de mención de dichos  
aceros ferríticos decisivamente mejorados.

10 Solo con el desarrollo del nuevo procedimiento de  
afino con oxígeno para la fusión de acero aproximadamente -  
desde el comienzo de los años 70, ha aumentado constantemen  
te el interés mundial en tales aceros ferríticos soldables,  
tenaces en frío - reforzado también por la demanda cada vez  
15 más apremiante de materiales estables frente a los cloruros -  
y; por consiguiente, también ha aumentado constantemente el  
número de los nuevos aceros que se han conocido. Para este  
nuevo grupo de materiales de las "superferritas" se ha re-  
presentado el estado actual de la técnica en "TEW Technische  
20 Berichte", 2 (1976) páginas 3/13.

Dependiendo de las propiedades pretendidas frente  
a la corrosión se mencionaran hasta ahora como tipos de alea  
ción los siguientes aceros al cromo-molibdeno-(níquel) en  
la bibliografía así como en patentes o en solicitudes de -  
25 patente: 18-20/2-3 CrMo; 20/5 CrMo; 26/1 CrMo; 25/4/4 CrMoNi;  
28/2 CrMo y 28/2/4 CrMoNi; 29/4 CrMo y 29/4/2 CrMoNi; -  
30/2 CrMo.

Dependiendo del procedimiento de fusión se logran contenidos diversamente bajos de carbono y nitrógeno; que - por una parte influyen decisivamente sobre las propiedades de tenacidad en frío y sobre la estabilidad frente a corrosión intercrystalina (CI), pero por otro lado determinan -  
5 también los costos de fabricación.

Sólo con costosos procedimientos de fusión en vacío, por ejemplo en hornos de vacío por inducción o en hornos de solera fría por radiación de electrodos en el caso  
10 de altos contenidos de cromo se pueden lograr para carbono y nitrógeno contenidos que en su suma sean menores de o próximos a 0,01%. Los aceros exentos de níquel fundidos de - tal modo, con el fin de asegurar la estabilidad frente a - CI no necesitan ninguna adición estabilizadora de niobio,  
15 titanio o elementos similares, especialmente tampoco en la zona de la costura de soldadura.

En el caso de la utilización del barato procedimiento de fusión VOD=AOV (afino con oxígeno en vacío) y AOD=AAO (afino con argón y oxígeno) así como sus modificaciones,  
20 ciones, se deben aceptar, no obstante, dependiendo de la magnitud del grado de aleación de cromo, contenidos decisivamente mayores de carbono y nitrógeno. En aceros de este tipo con contenidos de carbono y nitrógeno mayores de aproximadamente 0,01% se deben prever, para la estabiliza  
25 ción contra el peligro de corrosión intercrystalina, adiciones de titanio, niobio o también zirconio, con lo cual no obstante sólo se puede compensar parcialmente la perjudicial influencia de los contenidos elevados de carbono y

nitrógeno sobre las propiedades de tenacidad en frío. Esta "estabilización" mediante titanio o niobio produce, de modo conocido, una fijación o fraguado estable ampliamente y, por consiguiente, una inocuización tanto de los contenidos de -  
5 carbono como de los de nitrógeno, por lo que se puede garantizar la estabilidad frente a corrosión intercrystalina especialmente también en la zona de alta temperatura junto a costuras de soldadura, sin tratamiento térmico posterior.

Se conoce además también la posibilidad de fijar  
10 el perjudicial contenido de nitrógeno por adición de aluminio y mejorar de este modo la tenacidad en frío, véase la memoria de patente alemana 974.555. Además de ello también se informa acerca de una mejora de la estabilidad frente a corrosión intercrystalina mediante la fijación "estable" de  
15 elevados contenidos de nitrógeno, en "Neue Hütte", 18 (1973) páginas 693/99.

En el caso de los tipos de aleación al cromo-molibdeno 25/4, 28/2 y 29/4 se conocieron adicionalmente variantes con contenidos de níquel de 2 ó 4%, con lo cual se  
20 mejora considerablemente el comportamiento químico frente a la corrosión y además de ello también se influye favorablemente sobre las propiedades de tenacidad en frío.

Si se recopila el estado de la técnica descrito - en la bibliografía incluida la bibliografía de patentes implicada, aceros al cromo o al cromo-molibdeno, ferríticos,  
25 de alto grado de aleación con buenas propiedades tanto mecánico-tecnológicas como también químicas frente a la corro-

sión pueden contener cantidades más elevadas de carbono y nitrógeno en su suma por encima de aproximadamente 0,01% sólo cuando estos perjudiciales contenidos elevados son fijados de manera "estable" por adiciones de titanio, niobio, zirconio, etc., así como en el caso del nitrógeno también mediante aluminio, y se puede garantizar una suficiente tenacidad en frío eventualmente también mediante una adición limitada de níquel.

En este sentido, el acero X 1CrNiMoNb 28 4 2 (número de material 1.4575) producido a gran escala técnica caracteriza por consiguiente al ultimísimo estado de la técnica. Este acero constituye un perfeccionamiento del acero al vacío de alta pureza X 1 CrMo 28 2 (número de material 1.4133), véase DT-OS 21 53 186, y contiene además de aproximadamente 28% de Cr, 2% de Mo, 4% de Ni, una adición estabilizadora de niobio y en total hasta 0,04% de carbono y nitrógeno.

El cumplimiento de una receta de fusión con este acero 1.4575 de como máximo 0,04% (C+N) es, sin embargo, ya muy difícil por ejemplo según el procedimiento VOD=AOV (afino con oxígeno en vacío). Sin embargo, también se ha mostrado además que en el caso de la composición química de este acero con como máximo 0,015% de C y como máximo 0,035% de N, o en su suma con como máximo 0,04% de (C+N), se alcanza un límite hasta ahora no reconocido ni descrito en la bibliografía, en donde este contenido de niobio, acomodándose a los contenidos de carbono y nitrógeno para ace

ros tales como por ejemplo con la base de aleación CrNiMoNb  
28 4 2, ya no se puede aumentar adicionalmente al soldar  
sin dificultades fundamentales, a saber debido a que se em  
peora drásticamente en este caso la capacidad para flexión  
5 y para alargamiento de las uniones por soldadura.

Por lo tanto, es misión del presente invento me-  
jorar aceros del tipo descrito en cuanto a su composición  
química de manera tal que incluso con contenidos más eleva  
dos de carbono y nitrógeno por encima de 0,04% de (C+N) no  
10 aparezca ningún perjuicio para las propiedades de soldadu-  
ra, y además de ello tampoco todas las demás buenas propie-  
dades mecánico-tecnológicas así como químicas de corrosión  
experimenten ningún empeoramiento importante.

Para la finalidad precedentemente mencionada se  
15 propone de acuerdo con el invento un acero con

18 a 32% de cromo;  
0,1 a 6% de molibdeno;  
0,5 a 5% de níquel;  
0,01 a 0,05% de carbono;  
20 0,02 a 0,08% de nitrógeno;  
0,10 a 0,60% de niobio;  
0,005 a 0,50% de zirconio;  
0,01 a 0,25% de aluminio;  
hasta 0,25% de titanio;  
25 hasta 3% de cobre;  
hasta 3% de silicio;  
hasta 1% de manganeso y

hasta 0,01% en cada caso de calcio, magnesio, cerio o metal mixto (mischmetal) cérico, boro,

y el resto hierro e impurezas debidas a la fusión.

Como otras condiciones, el contenido de niobio debe ser por lo menos 12 veces el contenido de carbono pero como máximo 12 veces más 0,20%, y la suma de los contenidos de zirconio y del producto de 3,5 por el contenido de aluminio debe ser por lo menos 10 veces el contenido de nitrógeno libre, no fijado a niobio, y como máximo 10 veces más 0,10% de acuerdo con la fórmula:

$$\% Zr + 3,5 \times \% Al \geq 10 \times \left( \% N - \frac{\% Nb - 10 \times \% C}{8} \right)$$

$$\leq 10 \times \left( \% N - \frac{\% Nb - 10 \times \% C}{8} \right) + 0,10\%$$

Aceros con esta composición poseen elevados límites-0,2 de al menos 520 N/mm<sup>2</sup> a 20°C y una tenacidad al impacto con entalladura (DVM) de al menos 40 J a 0°C y 70 J a 20°C, a saber válidos para material plano (chapa, banda) con un espesor de pared de al menos 10 mm y para material en forma de barra redondo hasta al menos 60 mm de diámetro o tetragonal.

Con ayuda de las Tablas 1 y 2 se explican las diferencias existentes entre el invento y el estado conocido de la técnica que se explica seguidamente. La Tabla 1 contiene los análisis y la Tabla 2 contiene las propiedades de dos grupos de aceros conocidos, números 1 hasta 8 y números 9 hasta 14, y de un grupo de aceros a utilizar según el invento, números 15 a 19. Los aceros desde número 1 hasta número 8 en la Tabla 1 con las propiedades según la Tabla 2 -

se conocen de la DT-AS 21 24 391. En la DT-AS 21 24 391 es conocida la utilización de este acero con menos de 0,06% de C, 20 a 35% de Cr, menos de 8% de Ni, 1,0 a 5,0% de Mo y 0,3 a 1,5% de Nb como material para la fabricación de piezas de construcción, que son capaces de resistir a la corrosión por picadura "corrosión localizada" en un ambiente que contiene iones cloro. Preferentemente se menciona un contenido de 0,5 a 1,0% de Nb, pudiéndose reemplazar por al menos uno de los elementos zirconio o titanio en el (mismo) margen de 0,3 a 1,5%. El efecto más intenso deberá poder lograrse, sin embargo, con niobio solo o con combinaciones que contienen niobio de los tres elementos, véase DT-AS 21 24 391, columna 4, líneas 53 hasta 63. En lo que se refiere a la acomodación del contenido de niobio al contenido de carbono y sobre todo al contenido de nitrógeno siempre presente, lo cual sin embargo es conocido generalmente como condición previa imperativa para la estabilidad frente a corrosión intercrystalina, no se ha dado ninguna prescripción ni ningún dato. Frente a ello, en el caso del acero que se ha de utilizar según el invento, mediante consideración inequívoca no sólo del contenido de carbono sino también del contenido de nitrógeno, se excluye el peligro de corrosión intercrystalina. Tampoco en la DT-AS 21 24 391 se ha reconocido ni publicado la imperativa necesidad de una limitación en sentido superior de los contenidos de niobio y también de zirconio, lo cual es sin embargo de importancia totalmente decisiva en atención a la idoneidad para la sol-

dadura y, por consiguiente, para la posibilidad de utilización técnica de tales aceros.

Como consecuencia de la infraestabilización en el sentido del presente invento, los aceros números 3, 5 y también el número 7, después de enfriarse rápidamente desde 1.200°C en agua o en la zona de altas temperaturas junto a costuras de soldaduras, manifiestan con pérdidas de peso crecientes entre la primera y la quinta ebullición durante 48 horas en ácido nítrico al 65% (ensayo de Huey) o con un ataque a los límites de granos ya conmensurable entre 20 y 30  $\mu\text{m}$  de profundidad ya se encuentran los primeros signos de corrosión intercrystalina. Los resultados de investigación en la Tabla 2 demuestran además de ello la comprobación decisiva para la importancia técnica del invento, de que en el caso de contenidos de niobio por encima de aproximadamente 0,60% se pierde la capacidad de flexión y, por consiguiente, también la capacidad de dilatación de uniones por soldadura en un grado tal que ya con un contenido sólo un poco mayor de 0,65% de Nb en el caso del acero número 5 el ángulo de flexión hasta la rotura en la zona de alta temperatura junto a la costura de soldadura ha disminuido a causa de fusiones adyacentes eutécticas desde más de 90° hasta sólo 10°, y que en el caso de 0,70% de Nb en el acero número 6 se ha perdido ya prácticamente de modo total la capacidad para la flexión.

En el caso del acero según el invento, el zirconio no sólo se añade para la fijación de carbono sino que

de modo correspondiente a las reglas de dosificación establecidas se acomode exclusivamente al contenido de nitrógeno - presente, lo que no se ha mencionado todavía en la DT-AS 21 24 391. Por lo demás, falta en la DT-AS 21 24 391 también  
5 cualquier indicación acerca de la posibilidad de utilizar, junto con zirconio, también adiciones de aluminio para la fijación de nitrógeno, tal como es característico para el acero a utilizar según el invento.

El favorable efecto de adiciones de aluminio en -  
10 el caso de aceros al cromo o al cromo-molibdeno, ferríticos, de alto grado de aleación, es en sí fundamentalmente conocido. Así, de modo correspondiente a la memoria de patente alemana 974.555, una adición de 0,25 a 1,5% de Al en el caso de aceros con como máximo 0,03% de C, como máximo  
15 0,08% de N y como mínimo 0,06% de (C+N), con 20 a 30% de Cr, 0 a 3% de Mo (no se menciona la adición de níquel), sirve para mejorar la tenacidad al impacto con entalladura a la temperatura ambiente. No obstante, dado que por otro lado se comprobó también que en el caso de contenidos de -  
20 carbono por encima de 0,03% de C no se puede atribuir a la adición reivindicada de aluminio ningún efecto decisivo en lo que se refiere a una mejorada tenacidad al impacto en frío, esta memoria de patente no pudo incitar a utilizar -  
25 ediciones de aluminio también en el caso de contenidos elevados de carbono mayores de 0,03% de C.

Por otro lado M.A. Colombie, A. Condylis, R. Desestret, R. Grand y R. Mayoud en "Neue Hütte" 18 (1973) pá-

ginas 693/99 han investigado el conveniente efecto fijador de nitrógeno del aluminio en el caso de aceros al cromo-molibdeno especialmente del tipo 26/1, pero también de los tipos 28/2 y 22/1 con adiciones de aluminio por ejemplo de  
5 alrededor de 0,20 a 0,80% para la fijación, por ejemplo, de 0,04 a 0,06% de N, en lo que se refiere a su influencia sobre la estabilidad frente a corrosión intercrystalina, y -  
llegaron entre otras cosas a la conclusión de que la represión del desfavorable efecto del nitrógeno, es decir de -  
10 aumentar la fragilidad en frío, se produce por medio de adición de aluminio la admisibilidad incluso de contenidos de carbono más elevados sin perjudicar a la ductilidad (tenacidad en frío). Este conocimiento fundamentalmente correcto acerca de la fijación de nitrógeno mediante aluminio -  
15 tuvo sin embargo la consecuencia de que no se reconoció una limitación importante de la magnitud de la adición de aluminio y que por lo demás hasta ahora no se ha descrito en ningún otro lugar. La influencia sobre la estabilidad frente a corrosión intercrystalina se había comprobado en  
20 efecto sólo con probetas estabilizadas y sensibilizadas durante varias horas, a saber hasta 10 horas en el margen de temperatura de 650 a 450°C, y no se habían ensayado en el estado crítico acero ferríticos, a saber en la zona de influencia térmica (zona de alta temperatura) junto a costuras de soldadura.  
25

Tal como lo permiten reconocer los resultados de los ensayos en cuanto a corrosión intercrystalina en la -

Tabla 2 con probetas de los aceros números 9 hasta 14 alea-  
dos con contenidos de aluminio por encima de 0,10% según la  
Tabla 1, ciertamente es posible, coincidiendo con los datos  
de Colombie y colaboradores, suprimir eficazmente mediante  
5 adición de aluminio la fragilidad en frío debida a eleva-  
dos contenidos de nitrógeno - incluso en el caso de eleva-  
dos contenidos de carbono tal como por ejemplo en el caso  
de los aceros número 9 y número 13 - pero mediante este -  
modo de fijación de nitrógeno no se puede garantizar la -  
10 estabilidad frente a corrosión intercrystalina especialmen-  
te en la zona de alta temperatura de uniones por soldadura.

Como segunda comprobación importante para la  
significación técnica del invento - aparte de la necesaria  
limitación de los contenidos de niobio a como máximo 0,60%  
15 de Nb - se reconoció por consiguiente también para una edi-  
cación de aluminio un contenido máximo de 0,10% de Al como  
límite admisible superior de aleación. La parcial solubi-  
lidad del AlN en la zona de alta temperatura junto a cos-  
turas de soldadura conduce al enfriarles rápidamente a la  
20 segregación de nitruros de cromo sobre los límites de gra-  
nos, y como su fenómeno consiguiente el empobrecimiento -  
con cromo de las zonas de bordes de granos, conduce a una  
susceptibilidad localmente limitada a la corrosión inter-  
cristalina. Este fenómeno de defecto no es observado en el  
25 caso de los aceros según el invento desde número 15 has-  
ta número 19 en la Tabla 1 y en la Tabla 2 con contenidos  
de aluminio menores de 0,10%.

En comparación con la bibliografía usada para exponer el estado conocido de la técnica, en que para la fabricación y transformación de aceros al cromo-molibdeno-níquel, ferrítico, soldables y tenaces en frío, con elevados contenidos de carbono y nitrógeno claramente superiores a 0,030% de (C+N) no se puede encontrar ni tampoco deducir ninguna enseñanza inequívoca y eficaz para la aplicación técnica, y por consiguiente el presente invento se basa en el reconocimiento de que con contenidos de carbono y nitrógeno superiores a aproximadamente 0,040% de (C+N) y en el margen especialmente interesante desde el punto de vista técnico hasta de al menos 0,080% de (C+N) ya no es posible la fijación estable, indispensablemente necesaria de carbono y nitrógeno preferentemente por niobio sólo, y tampoco lo es mediante niobio + zirconio ni mediante niobio + aluminio. Por consiguiente, de acuerdo con el invento, el carbono es fijado suficientemente con al menos un contenido de niobio 12 veces mayor y el nitrógeno libre, no fijado todavía por un eventual exceso de niobio, debe serlo mediante zirconio y aluminio en común, debiendo ser limitados estos elementos adicionales, aparte de por su correspondiente acomodación a los contenidos de carbono y nitrógeno, en particular también a como máximo 0,60% de Nb, como máximo a 0,80% de (Nb+Cr), y como máximo, a 0,10% de Al. Solo aceros aleados de este modo, tales como por ejemplo los aceros según el invento números 15 hasta 19 en la Tabla 1, en comparación con los aceros no aleados de acuerdo con el

invento, pero aleados similarmente de modo amplio, números 1 hasta 14, de acuerdo con la Tabla 2, cumplen simultáneamente todos los requisitos establecidos. Son estables frente a corrosión intercrystalina y también después de enfriar rápidamente a 1.200°C en agua (según el ensayo Huey) como también en la zona de alta temperatura junto a uniones por soldadura (en el ensayo de Streicher), sin tratamiento térmico posterior. Tales uniones por soldadura son además de ello suficientemente tenaces al impacto o capaces de dilatación; y el límite - 0,2 alcanza valores de al menos 520 N/mm<sup>2</sup> a la temperatura ambiente, y una tenacidad al impacto con entalladura (DVM) de al menos 70 J a la temperatura ambiente y de al menos 40 J a 0°C. Caracteriza a una buena tenacidad en frío incluso a bajas temperaturas del ambiente.

Con contenidos crecientes de cromo en el margen de 18 a 32% de Cr se aumenta la pasividad y, por consiguiente la estabilidad frente a la corrosión de los aceros según el invento. En el caso de contenidos de cromo menores de 18% de Cr todavía no se alcanza, para los márgenes de utilización según el invento, una pasivación suficiente del acero, y ya no se logra ninguna mejora razonable adicional por encima de 32% de Cr.

Mediante la adición según el invento de 0,5 a 6% de Mo se mejora decisivamente de modo especial la estabilidad frente a la corrosión por picadura ("corrosión localizada") en soluciones que contienen cloruros así como la

pasividad en condiciones reductoras, pero aceros con contenidos de molibdeno mayores que 6% de Mo ya no pueden ser fabricados ni transformados en la práctica a causa de la inestabilidad estructural y de fenómenos de fragilización.

5 Al acero obtenido de acuerdo con el invento, con el fin de mejorar la tenacidad en frío, las propiedades de resistencia mecánica así como la estabilidad frente a la corrosión, se añaden contenidos de níquel hasta de como máximo 5%, siendo determinado el límite superior por la formación incipiente de austenita en los aceros por lo de  
10 más puramente ferríticos. La adición de níquel mejora la estabilidad química especialmente en condiciones reductoras así como en seluciones que contienen cloruros frente a la corrosión en rendijas.

15 Como acomodaciones de aleación especialmente favorables se han manifestado aceros con aproximadamente 28% de Cr, 2% de Mo y 4% de Ni así como con aproximadamente 20% de Cr, 5% de Mo y 2% de Ni, ya que estos aceros, en  
entre otras cosas a causa de una estabilidad estructural to  
20 avía suficiente, pueden ser fabricados y transformados rentablemente incluso a gran escala técnica.

En el caso de la fijación estable de los contenidos de carbono y nitrógeno se ha manifestado como favorable acomodar el contenido de niobio sólo al carbono exis  
25 tente, y por consiguiente limitar la formación de carbonitruros de niobio de granos relativamente gruesos. En el caso de contenidos de carbono hasta de alrededor de 0,025%

se puede limitar por consiguiente el contenido de niobio a la adición preferida de 0,30%.

La fijación del nitrógeno presente, en primer término mediante zirconio y además de ello también mediante -  
5 aluminio hasta como máximo 0,1% de Al, conduce como consecuencia del pequeño tamaño de partículas de estos nitruros especiales y, por consiguiente, con elevado número de partículas, a una insensibilidad digna de mención del acero a utilizar según el invento frente a la fragilización por -  
10 grano grueso, temida por lo demás en el caso de aceros ferríticos a elevadas temperaturas, a saber especialmente también en la zona afectada por el calor junto a las costuras de soldadura.

A causa de la limitación de los contenidos de -  
15 niobio + zirconio así como de aluminio se puede hacer necesario, en el caso de muy elevados contenidos de carbono + nitrógeno, complementar o reemplazar parcialmente el contenido de aluminio para la fijación del nitrógeno mediante la adición de la cantidad doble de titanio, a saber por ejemplo mediante 0,1% Ni en lugar de 0,05% de Al. A causa del  
20 desfavorable efecto de adiciones de titanio, tanto sobre el comportamiento de fragilización del acero a utilizar de acuerdo con el invento en la zona de la fase sigma y también la fragilización a 475° como también en el sentido de  
25 la fragilidad en frío acrecentada se debe mantener sin embargo lo más pequeña posible la adición de titanio.

Para mejorar la estabilidad frente a la corro -

sión, se puede añadir al acero a utilizar según el invento hasta 3% de Cu, preferiblemente de 0,5 a 2%, con lo cual se aumenta la estabilidad en ácidos no oxidantes y especialmente en soluciones calientes de ácido sulfúrico. La adición de silicio hasta en 3%, preferentemente de 0,5 a 2% mejora especialmente la estabilidad frente a la corrosión localizada.

Para mejorar la estabilidad química general se pueden añadir además, de modo conocido, también metales nobles tales como plata, oro o metales de los grupos del paladio y del platino en pequeñas cantidades, por ejemplo hasta de 0,1%.

El acero a utilizar de acuerdo con el invento puede contener finalmente también pequeñas cantidades de los elementos calcio, magnesio, cerio o metal mixto (mischmetall) cérico o boro hasta de 0,1%, dado que estos elementos pueden ser añadidos en el transcurso de etapas metalúrgicas de procedimiento para la desoxidación o desulfuración o para mejorar el comportamiento durante el cambio de forma en caliente así como al efectuar soldadura.

El acero propuesto puede ser fundido económicamente a gran escala técnica y también transformado en todos los productos semiterminados y terminados importantes, a saber para petacas o desbastes previos, banda ancha en caliente y en frío, así como chapas pesadas laminadas en caliente, para formar piezas forjadas y para formar bloques previos incluyendo materiales previos para tubos, para

formar acero en barra, alambre de laminación y barras estiradas así como alambres, y finalmente también tubos sin costura y tubos soldados.

Con ventaja, el acero puede ser empleado como material para objetos soldados, que son estables frente a la corrosión intercrystalina después de la soldadura sin tratamiento térmico posterior, y en la unión por soldadura alcanzan dilataciones de dimensiones uniformes de al menos -10% sin fisuración incipiente. Otro sector de empleo son aparatos, piezas constructivas de aparatos, intercambiadores térmicos, condensadores, armaduras, inducidos así como recipientes de presión y partes constructivas de recipientes de presión, que están sometidos, a la temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, a ataques químicos de corrosión también a presiones elevadas. También es apropiado el acero como material para objetos que deben ser estables en soluciones ricas en cloruros frente a corrosión por agrietamiento en agujeros, rendijas y por esfuerzos. Otras utilizaciones preferidas son evaporadores, conducciones tubulares, bombas u otras piezas para instalaciones de desalinización de agua de mar, así como para objetos que deben soportar el ataque de ácido sulfúrico incluso a temperaturas elevadas, y también como material para inducidos y válvulas accionados por medios magnéticos.

Tabla 1

Composición química

(Aceros números 15 hasta 19 según el invento)

Acerb	C	N	(C+N)	Cr	Ni	Mo	Nb	Zr	Al
1	0,008	0,019	0,027	27,6	3,49	2,05	0,43	n.c.	n.c.
2	0,009	0,024	0,033	27,9	3,69	2,22	0,48	n.c.	n.c.
3	0,016	0,026	0,042	28,0	3,51	1,96	0,38	0,012	0,004
4	0,019	0,024	0,043	28,2	3,75	2,21	0,61	n.c.	0,006
5	0,019	0,046	0,065	27,6	3,98	2,01	0,65	n.c.	0,004
6	0,024	0,032	0,056	27,4	3,66	2,14	0,70	0,006	0,015
7	0,030	0,045	0,075	27,9	3,95	1,98	0,95	n.c.	0,004
8	0,014	0,048	0,062	28,0	3,67	2,15	0,76	0,12	n.c.
9	0,024	0,042	0,066	28,0	3,68	2,20	0,33	0,008	0,13
10	0,012	0,043	0,055	27,8	3,99	2,00	0,20	n.c.	0,25
11	0,018	0,043	0,061	28,3	-	1,99	0,19	n.c.	0,24
12	0,014	0,041	0,055	28,2	3,68	2,15	0,28	0,12	0,16
13	0,021	0,039	0,060	28,0	3,68	2,14	0,24	0,14	0,15
14	0,014	0,037	0,051	27,6	3,72	2,26	0,02	0,36	0,22
15	0,018	0,021	0,039	27,8	4,03	2,03	0,53	0,02	0,03
16	0,017	0,026	0,043	27,9	3,59	1,99	0,39	0,05	0,02
17	0,015	0,038	0,053	28,0	3,69	2,10	0,36	0,26	0,03
18	0,019	0,041	0,060	27,9	3,69	2,15	0,51	0,10	0,03
19	0,029	0,042	0,071	28,1	3,71	2,03	0,48	0,14	0,05

n.c. = no calculado.

Tabla 2

Propiedades de los aceros según la Tabla 1

Acero	Estabilidad frente a CI. Huey (1200h/W CI (1) g/m <sup>2</sup> h)		Probeta de soldadura Streicher/ángulo de flexión (4)	Límite 0,2 (N/mm <sup>2</sup> )	Trabajo de tenacidad al impacto con entalladura DVM (J) a °C.			
	Huey (1) g/m <sup>2</sup> h	CI			(3)	-25°	-15°	+10°
1	0	n.c.	< 5 μm	565	15;16;17	28;30;30	100;104;104	149;158
2	0	n.c.	n.c.	585	9;32;45	56;86;88	70;87;117	94;104;115
3	1 (0,11/0,25)	30 μm	>90°	519	26;30;36	58;63;	85;93;120	148;157
4	0	n.c.	n.c.	566	14;23;28	11;40;45	55;58;64	67;72;83
5	0 (0,10/0,12)	26 μm	~10°	519	6;7;8	n.c.	31;35;36	78;97
6	0	n.c.	< 5 μm	559	18;23;24	19;23;26	39;47;63	68;75;91
7	1 (0,14/0,30)	22 μm	< 5°	509	6;6;6	n.c.	12;15;19	75;91
8	0 (0,09/0,18)	n.c.	n.c.	545	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.
9	1 (0,06/0,25)	n.c.	75 μm	603	18;24;65	35;80;88	100;102;122	128;136
10	1-2 (0,10/0,14)	90 μm	>90°	518	30;48;49	n.c.	83;85;92	81;99
11	2 (0,90/1,2)	110 μm	>90°	351	7;8;62	n.c.	38;76;92	72;74
12	1-2 (0,12/0,53)	n.c.	n.c.	585	57;74;87	n.c.	91;100;103	99;112
13	1 (0,07/0,22)	n.c.	80 μm	573	22;26;28	33;38;44	34;68;70	89;93;93
14	2 (0,07/0,43)	n.p.	330 μm	571	18;19;22	22;26;32	58;58;63	88;101;104
15	0	n.p.	n.c.	523	76;85;86	n.c.	105;108;120	146;151
16	0	n.p.	n.c.	529	24;27;32	n.c.	73;80;91	103;114
17	0 (0,07/0,13)	n.c.	9 μm	569	17;18;20	18;27;29	44;56;61	89;91;91
18	0	n.c.	n.c.	530	n.c.	n.c.	50;53;62	71;73;84
19	0	n.c.	12 μm	563	10;12;23	n.c.	42;51;57	71;75

(1) Susceptibilidad a la corrosión intercrystalina en el ensayo Huey:

0 = ninguna susceptibilidad; 1 = pequeña susceptibilidad; 2 = susceptibilidad de intensidad media.

(2) Susceptibilidad a la corrosión intercrystalina en el ensayo Huey: profundidad de penetración en μm.

(3) Susceptibilidad a la corrosión intercrystalina en el ensayo Streicher (zona influida por calor): profundidad de penetración en μm.

(4) ángulo de flexión de uniones por soldadura, flexionadas hasta la rotura sin tratamiento térmico posterior (D= 2 x espesor de chapa; espesores de chapa 3 a 12 mm).

- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para la preparación de un acero al cromo-molibdeno-níquel, ferrítico, estable frente a la -  
corrosión, con elevada estabilidad química tanto frente a  
5 ataques por corrosión general e intercrystalina como también  
frente a corrosión por fisuración en agujeros, en rendijas  
y por esfuerzos en soluciones que contienen cloruros que -  
alcance las siguientes características: un límite - 0,2 a  
la temperatura ambiente de al menos 520 N/mm<sup>2</sup> así como una  
10 tenacidad al impacto con entalladura de al menos 40 J a 0°C  
y de al menos 70 J a 20°C en probetas DVM, a saber garanti-  
zado para productos planos tales como chapa o banda con al  
menos 10 mm de espesor y para material en forma de barra -  
redondo con hasta al menos 60 mm de diámetro o tetragonal,  
15 caracterizado por prever los siguientes compuestos o conte-  
nidos: 18 a 32% de cromo; 0,1 a 6% de molibdeno; 0,5 a 5%  
de níquel; 0,01 a 0,05% de carbono; 0,02 a 0,08% de nitró-  
geno; 0,10 a 0,60% de niobio; 0,005 a 0,50% de zirconio;  
0,01 a 0,25% de aluminio; hasta 0,25% de titanio; hasta 3%  
20 de cobre; hasta 3% de silicio; hasta 1% de manganeso, hasta  
0,01% en cada caso de calcio; magnesio, cerio o metal mixto  
(mischmetal) cérico, boro y el resto hierro e impurezas de  
bidas a la fusión, ascendiendo el contenido de niobio al  
menos a 12 veces el contenido de carbono y como máximo a  
25 12 veces + 0,20% y ascendiendo la suma de los contenidos  
de zirconio y 3,5 veces el contenido de aluminio al menos  
a un valor de 10 veces el contenido de nitrógeno libre, no

B

fijado a niobio, y como máximo el valor del 10 veces + 0,10% según la fórmula

$$\%Zr + 3,5 \times \% Al \geq 10 \times \left( \% N - \frac{\%Nb - 10 \times \% C}{8} \right)$$

5

$$\leq 10 \times \left( \% N - \frac{\%Nb - 10 \times \% C}{8} \right) + 0,10\%$$

2.- Procedimiento para la preparación de un acero según la reivindicación 1, caracterizado porque de forma preferente se prevén los siguientes contenidos: 27,5 a 29% de Cr, 1,8 a 2,5% de Mo y 3,3 hasta 4,0% de Ni.

10

3.- Procedimiento para la preparación de un acero, según la reivindicación 1, caracterizado porque en su caso se adoptan los siguientes contenidos: 19,5 a 21% de Cr, 4,0 a 5,0% de Mo y 1,5 a 2,5% de Ni.

15

4.- Procedimiento para la preparación de un acero según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la suma de los contenidos de carbono y nitrógeno es como máximo de 0,080% con 0,15 a 0,45% de Nb, y en otro caso con como máximo 0,30% de Nb.

20

5.- Procedimiento para la preparación de un acero según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por integrar como máximo 0,10% de Al y como máximo 0,80% de (Nb + Zr).

25

6.- Procedimiento para la preparación de un acero según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presentando condiciones idóneas para inducidos y válvulas accionadas magnéticamente y en evaporadores, conducciones tubulares, bombas y piezas en instalaciones de-

salinizadoras de agua de mar, puede en su caso reemplazarse el contenido de aluminio parcialmente por la cantidad doble de titanio, pero sólo hasta 0,25% de Ti.

5 7.- Procedimiento para la preparación de un acero según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por- que en el caso de elementos que deben soportar el ataque - de ácido sulfúrico incluso a temperaturas elevadas, se pre- ve un contenido de 0,5 a 2,0 de Cu.

10 8.- Procedimiento para la preparación de un ace- ro según las reivindicaciones anteriores, caracterizado - porque en el caso de preparación para objetos soldados, que después de la soldadura son estables frente a corrosión in- tercristalina sin tratamiento térmico posterior y en la - unión por soldadura alcanzan, sin comenzar a agrietarse ni  
15 romperse, dilataciones uniformes de al menos 10% o en in- tercambiadores de calor, condensadores, armaduras, induci- dos, así como recipientes de presión y partes constructi- vas de recipientes de presión, que están sometidos a ata-  
20 temperaturas elevadas, incluso bajo presiones elevadas, se preve una adición de 0,5 a 2,0 de Si.

9.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN - ACERO AL CROMO-MOLIBDENO-NIQUEL, FERRITICO, ESTABLE FREN-  
TE A LA CORROSION".

te Memoria Descriptiva, que consta de veintitres hojas es  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13/ENE 1973  
CARLOS FERNANDEZ CANDELA  
P.P.

