



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 266**

51 Int. Cl.:

C22C 30/00 (2006.01) **C22C 38/04** (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) **C22C 38/44** (2006.01)
C22C 38/48 (2006.01) **C22C 38/50** (2006.01)
C22C 38/52 (2006.01) **B23K 35/30** (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07817709 .4**

96 Fecha de presentación : **20.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2099946**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54

Título: **Aleación de hierro y níquel con alta ductilidad y bajo coeficiente de dilatación.**

30

Prioridad: **02.12.2006 DE 10 2006 056 932**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.04.2011

73

Titular/es: **THYSSENKRUPP VDM GmbH**
Plettenberger Strasse 2
58791 Werdohl, DE

72

Inventor/es: **Hoberg, Bernd y**
De Boer, Bernd

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 357 266 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

La invención se refiere a una aleación de hierro y níquel endurecida con solución sólida con alta ductilidad y un bajo coeficiente de dilatación en el intervalo de bajas temperaturas.

El documento JP-A 60221193 revela una aleación de hierro y níquel de la siguiente composición (en % en peso):

5	C	< 0,2%
	S	< 0,006%
	Ni	35–37%
	Mn	1–3%
	Si	< 0,1%
10	Ti	0,2–0,5%
	P	< 0,02%
	Fe	resto más impurezas debidas a la producción.

Esta aleación se puede emplear como aditivo de material de aportación depositado a aleaciones de Ni 36.

Del documento DE-T 69125684 puede tomarse nota de una aleación de la siguiente composición (en % en peso):

15	C	0,1–0,35%
	S	0–0,05%
	Cr	0–2%
	Ni	31–45%
	Mn	0–2,5%
20	Si	0–1%
	Al	0–0,5%
	Ti	0–0,75%
	Nb	0,1–4%
	P	0–0,05%
25	Fe	resto e impurezas debidas a la producción.

Aquí se describe una material de aportación depositado con bajo coeficiente de dilatación.

Las aleaciones pertenecientes a este estado de la técnica se pueden emplear no necesariamente también debido a su composición química en el intervalo de temperaturas bajas, por ejemplo, entre temperatura ambiente y al menos – 165 °C, de modo que se requieren correspondientes modificaciones de la composición química.

30 A través del documento DE 1558714 A1, se ha dado a conocer una aleación de níquel endurecible de la siguiente composición: 36 – 42% de níquel, 0 – 4% de niobio, 0 – 4% de tantalio, con un contenido total de niobio y la mitad del contenido de tantalio de 1,8 – 4%, 1 – 2% de titanio, 0 – 0,1% de carbono, 0 – 1% de cobalto, 0 – 0,5% de aluminio, 0 – 0,5% de silicio y 0 – 0,5% de manganeso, resto de hierro incluyendo impurezas. Esta aleación se puede usar como material para objetos que se emplean a temperaturas de 20 °C a –251 °C.

35 El documento DE 3222292 A1 revela una aleación de tipo Invar con bajo coeficiente de dilatación térmica y una resistencia extremadamente buena a fisuras por calor durante el material de aportación depositado. La aleación se caracteriza por 30 – 45% de níquel, no más del 0,04% de carbono, 0,05 – 0,25% de silicio, 0,1 – 0,4% de manganeso, no más de un total del 0,02% de fósforo y azufre, no más del 0,006% de oxígeno. Más allá de ello, también se puede emplear al menos un elemento adicional seleccionado de 0,005 – 0,5% de tantalio, 0,001 – 0,1% de hafnio, 0,1 – 2% de molibdeno y 0,1 – 2% de wolframio.

Del documento US 3573897 puede tomarse nota de una aleación a base de hierro, que contiene al menos el 30% de níquel, 0,02 – 0,1% de al menos uno de los elementos del grupo de vanadio, titanio, circonio, niobio, resto de hierro e impurezas.

45 En el documento JP 57207160 A, se describe una aleación con bajo coeficiente de dilatación térmica, que contiene 30 – 45% de Ni, \leq 0,04% de C, 0,05 – 0,25% de Si, 0,1 – 0,4% de Mn y 0,01 – 1,5% de Co, resto de hierro e impurezas. En caso de necesidad, se puede añadir a esta aleación al menos uno de los elementos 0,005 – 0,1% de Ca, 0,5 – 3% de Cr,

0,5 – 3% de Co, 0,01 – 0,5% de Ti y 0,01 – 0,5% de Zr.

El documento AT 246517 revela un material de aportación de material de aportación depositado a base de hierro y níquel para material de aportación depositado por fusión bajo atmósfera de gas de protección. El material contiene 30 – 60% de níquel, 0,5 – 3% de titanio, hasta 8% de manganeso, hasta 0,8% de carbono, hasta 2,5% de silicio, hasta 0,1% de calcio, hasta 40% de cobalto, hasta 10% de cromo, hasta 5% de wolframio, hasta 5% de molibdeno y hasta 5% de aluminio, resto de hierro.

Si se suelda una aleación de hierro con 36% de Ni (Ni36) con materiales de aportación de material de aportación depositados del mismo tipo o de tipo similar usuales en el mercado, entonces el material de aportación depositado presentará una menor resistencia que el material de base, independientemente del proceso de material de aportación depositado. Con una parte preponderante de la aplicación en el intervalo de temperaturas por encima de 0 °C, esto no constituye una desventaja fundamental, porque las propiedades mecánicas sólo desempeñan un papel secundario. Frente a ello está el coeficiente de dilatación térmica que, en esta aleación de hierro y níquel, es particularmente pequeño de manera conocida.

Es objetivo de la invención proporcionar para aplicaciones a bajas temperaturas, en especial en el intervalo de ≤ -165 °C, una aleación que, además de un bajo coeficiente de dilatación térmica, también presente buenas propiedades mecánicas, debiendo ser la aleación, más allá de ello, bien soldable.

Este objetivo se logra por medio de una aleación de hierro y níquel endurecida con solución sólida con un coeficiente de dilatación $< 5 \times 10^{-6}/K$ en el intervalo de temperaturas entre temperatura ambiente y -200 °C, compuesto por (en % en peso):

C	0,005–0,05%
S	< 0,02%
Cr	1–2%
Ni	35–38%
Mn	0,3–1,5%
Si	< 0,5%
Al	0,8–2,0%
Ti	0,2–1,0%
Nb	0,2–1,0%
P	< 0,02%
Co	1,0–4,0
Fe	resto e impurezas causadas por la producción.

De las respectivas correspondientes reivindicaciones subordinadas se desprenden variantes ventajosas del objeto de la invención.

La aleación según la invención se puede emplear preferentemente como material de aportación de material de aportación depositado para aplicaciones en un intervalo de bajas temperaturas de menos de -196 °C, en especial para materiales de base de hierro–níquel con un bajo coeficiente de dilatación térmica.

Es particularmente ventajoso que estén previstos valores de resistencia a bajas temperaturas del material de aportación depositado por encima de aquellos valores de aleaciones binarias de hierro–níquel con contenidos de Ni entre el 32 y el 42%.

La aleación según la invención se puede unir eficazmente por material de aportación depositado de MSG, WIG o plasma con un material básico a base de una aleación de hierro y níquel con un bajo coeficiente de dilatación.

Un caso de aplicación especial de la aleación según la invención está prevista en el campo de la construcción de tuberías, en especial en el campo de las tuberías que están expuestas a bajas temperaturas ≤ -160 °C. Esto se refiere en especial a tuberías en las que se transporta gas líquido.

Una composición particularmente ventajosa de la aleación según la invención se indica de la siguiente manera:

C	0,01 –0,04%
S	< 0,01%
Cr	1,0–1,8%

Ni	35,5 – 37,5 %
Mn	0,5–1,3%
Si	máx. 0,3 %
Al	1,0–1,8%
5 Ti	0,4–0,8%
Nb	0,4–0,8%
P	< 0,01%
Co	1,2–3,0%
Fe	resto e impurezas causadas por la producción.

10 Para la posterior reducción del coeficiente de dilatación, se propone la siguiente composición de aleación:

C	0,02 – 0,03 %
S	< 0,01%
Cr	1,2–1,8%
Ni	36–37%
15 Mn	0,8–1,3%
Si	máx. 0,3%
Al	1,0–1,5%
Ti	0,4–0,7%
Nb	0,4–0,7%
20 P	< 0,01%
Co	1,2–1,8%
Fe	resto e impurezas causadas por la producción.

Finalmente, respecto de la aleación según la invención, se puede pensar también en la ulterior limitación de cada uno de los elementos:

25 Al	1,1–1,4%
Co	1,4–1,7%.

Según el caso de aplicación y la composición del objeto de la invención, se pueden conseguir entre temperatura ambiente y temperaturas ≤ -165 °C coeficientes de dilatación medios de $< 4,5 \times 10^{-6}/K$.

30 La siguiente tabla 1 muestra análisis teóricos de lotes de ensayo (LB 1110, LB 1165, así como LB 1107), en donde el lote de ensayo LB 1107 se ha de asignar al objeto de la invención.

Elemento	LB 1110	LB 1165	LB 1107
C	> 0,022	0,002	> 0,017
S	0,002	0,002	0,0014
N	0,001	0,003	0,001
Cr	> 1,48	1,45	> 1,45
Ni	35,76	36,06	36,11
Mn	> 0,99	0,95	> 1,0
Si	0,04	<0,01	0,01
Mo	> 1,54	1,56	0,02
w	0,71	0,65	0,01
Ti	> 0,45	0,54	0,49
Cu	0,01	0,01	0,01
Fe	R 56,831	56,15	R 57,5382

P	0,003	0,003	0,002
Al	> 0,037	0,005	> 1,27
Mg	0,0005	< 0,001	0,0005
Ca	0,0005	< 0,0002	0,0005
Zr	0,01	< 0,001	0,01
Co	> 1,53	1,54	> 1,49
B	0,001	< 0,001	0,001
Nb	0,55	0,46	0,53

Con estas aleaciones, se fabrican varillas redondas de 2,4 mm de diámetro.

Con estas varillas, se fabrican uniones de material de aportación depositado con chapa t = 5 mm de Pernifer 36, así como muestras de material de aportación depositado en el procedimiento WIG. La asignación de los lotes de laboratorio y muestras de material de aportación depositado era la siguiente:

5

Lote de laboratorio	Pieza de prueba	Tipo de la muestra
LB1107	2813	unión soldada
LB1107	2809	material de aportación depositado
LB1110	2757	unión soldada
LB1165	2854	unión soldada
LB1165	2828	material de aportación depositado

Además de los ensayos metalográficos, se ensayaron el comportamiento de dilatación térmica y las propiedades mecánicas.

10

El coeficiente de dilatación térmica medio (CTE) se determinó en muestras de lingotes LB 1110 y LB 1107 en el intervalo de temperaturas de entre -163 °C y 200 °C .

En las muestras de material de aportación depositado, se realizaron las siguientes pruebas:

– energía de impacto a -196 °C en el material de aportación depositado, en la línea de fusión y en la zona de influencia térmica a una distancia de 2 mm y 5 mm en cada caso de la línea de fusión en tres muestras

– energía de impacto del material de aportación depositado a temperatura ambiente en muestras

15

– ensayo de tracción en dos muestras de material de aportación depositado a -196 °C y a temperatura ambiente.

En las uniones de material de aportación depositado, se realizaron los siguientes ensayos:

– en cada caso, un ensayo de flexión de raíz en dirección de la tracción y capa superior en la dirección de la tracción con un radio de flexión de $2 \times d$

20

– ensayos de tracción a temperatura ambiente a -196 °C en cada caso con capa de muestra transversal a la línea de material de aportación depositado.

Los ensayos de tracción de las uniones de material de aportación depositado se realizaron en muestras de tracción planas, los del material de aportación depositado, en muestras redondas.

Resultados

1. Comportamiento de dilatación térmica:

25

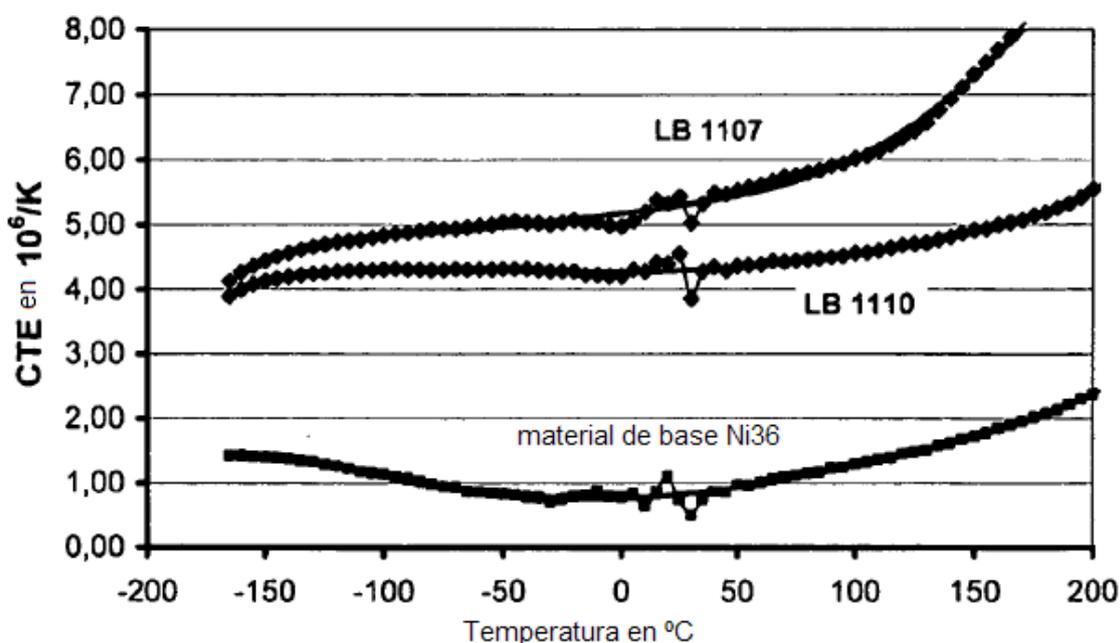
El coeficiente de dilatación térmica medio de ambas aleaciones según la invención se compara para temperaturas seleccionadas en la tabla 2. La Figura 1 muestra los cursos de CTE en todo el intervalo de temperatura respecto de la temperatura de referencia 25 °C .

Tabla 2: Comparación del coeficiente de dilatación térmica medio de las aleaciones ensayadas con temperaturas seleccionadas

Lote	-165 °C – 25 °C	25 °C – 100 °C	25 °C – 200 °C
LB 1107	$4,12 \times 10^{-6}$	$6,02 \times 10^{-6}$	$9,04 \times 10^{-6}$
LB 1110	$3,89 \times 10^{-6}$	$4,56 \times 10^{-6}$	$5,54 \times 10^{-6}$

En el intervalo de bajas temperaturas, el CTE está claramente por debajo de $5 \times 10^{-6}/K$.

- 5 Por la mezcla del material de base en el material de aportación depositado, se puede partir del hecho de que el coeficiente de dilatación medio en el material de aportación depositado de uniones de material de aportación depositado WIG o de plasma es aún menor.



10 Fig. 1. Representación del coeficiente de dilatación térmica medio respecto de la temperatura en el intervalo de -165 °C a 200 °C , la temperatura de referencia es de 25 °C .

2. Propiedades mecánicas

La elevada tenacidad a bajas temperaturas es un punto de vista importante al seleccionar el material de base Ni36 para aplicaciones a bajas temperaturas. Por ello, es importante lograr altos niveles de resistencia en el material de aportación depositado o la unión soldada.

- 15 Se evaluaron el material de aportación depositado, la línea de fusión, así como la zona de influencia térmica a una distancia de 2 mm y 5 mm de la línea de fusión a una temperatura del material de -196 °C . El valor de la resiliencia, separado 5 mm de la línea de fusión, representa el material de base, ya que aquí es despreciable la influencia térmica de la soldadura.

La ubicación de la muesca del material de aportación depositado también se ensayó a temperatura ambiente.

- 20 La tenacidad a la rotura presenta básicamente un alto nivel. La comparación de los valores muestra que la tenacidad del material de aportación depositado del objeto de la invención (2809) sólo está aproximadamente un 30% más abajo que la del material de base, la tenacidad del material de aportación depositado de la pieza de prueba 2828 es aún mayor. No se observa una penetración en la línea de fusión ni tampoco en la zona de influencia térmica. Los resultados esenciales están representados en la tabla 3.

- 25 En comparación con los resultados de las material de aportación depositados WIG de otros materiales de aportación de material de aportación depositado conocidos con coeficiente de dilatación térmica adecuado, la ductilidad de estos materiales de aportación depositados es muy elevada.

Tabla 3: Energía de impacto y resiliencia de las uniones soldadas ensayadas

-196 °C	LB 1107, muestra 2809			LB 1165, muestra 2828		
SG	61 J	62 J	55 J	72 J	67 J	70 J
	153 J/cm ²	155 J/cm ²	138 J/cm ²	186,4 J/cm ²	173,4 J/cm ²	182,5 J/cm ²
	Promedio: 59 J / 148 J/cm ²			Promedio : 70 J /174 J/cm ²		
SL	85J	87J	82J	249J	228J	241 J
	213 J/cm ²	218 J/cm ²	205 J/cm ²	311 J/cm ²	285 J/cm ²	301 J/cm ²
	Promedio: 85 J / 212 J/cm ²			Promedio: 239 J / 299 J/cm ²		
-196 °C	LB 1107, muestra 2809			LB 1165, muestra 2828		
SL+2 mm	100 J	100 J	92 J	254 J	231 J	250 J
	250 J/cm ²	250 J/cm ²	230 J/cm ²	317 J/cm ²	289 J/cm ²	313 J/cm ²
	Promedio: 97 J / 243 J/cm ²			Promedio: 245 J / 306 J/cm ²		
SL+5 mm	93J	96J	90J	246J	225J	228J
	233 J/cm ²	240 J/cm ²	225 J/cm ²	307 J/cm ²	281 J/cm ²	284 J/cm ²
	Promedio: 93 J / 233 J/cm ²			Promedio: 233 J /291 J/cm ²		
RT SG	72 J	81 J	71 J	82 J	80 J	74 J
	180 J/cm ²	205 J/cm ²	178 J/cm ²	212 J/cm ²	205 J/cm ²	189 J/cm ²
	Promedio: 75 J / 187 J/cm ²			Promedio: 79 J /197 J/cm ²		

Ensayos de tracción redonda y plana:

- 5 Los resultados de los ensayos de tracción redonda en las muestras de material de aportación depositados están representados en la tabla 4. La atención se centra aquí en especial sobre los valores de resistencia determinados a temperatura ambiente, ya que la resistencia aumenta a menores temperaturas, de modo que los requerimientos de resistencia que se cumplen a temperatura ambiente siempre se cumplirán también a menores temperaturas.

El límite de fluencia de la muestra 2809 es de más de 100 MPa respecto de aquel del material de base, el del material de aportación depositado 2828 es algo inferior a 350 MPa.

- 10 Tabla 4: Resultados de los ensayos de tracción redonda en el material de aportación depositado. Para comparación, se muestran valores típicos del material de base Ni36.

RT	Muestra 2809		Muestra 2828		Material de base Ni36, valores típicos
R _{p0.2} [MPa]	387	385	351		270
R _m [MPa]	524	531	486		450
A ₅	28	27	26		30
-196 °C					
R _{p0.2} [MPa]	648	661	596	585	550
R _m [MPa]	859	864	831	853	850
A ₅	30	34	26	33	30

Los valores de resistencia a baja temperatura, en especial el límite de fluencia del material de aportación depositado de LB 1107, están también claramente por sobre los valores del material de base.

- 15 Los altos valores de dilatación documentan la ductilidad de los materiales adicionales de material de aportación depositado hasta temperaturas muy bajas.

Una característica importante de los materiales según la invención es el desplazamiento de la ubicación de la fractura de uniones de material de aportación depositado a temperatura ambiente del material de aportación depositado en el material de base. Los ensayos de tracción plana en las uniones de material de aportación depositado muestran que este objetivo se logró de manera segura. Como las muestras se partieron en el material de base, la resistencia medida se corresponde también bastante precisamente con la del material de base.

20

En el caso de bajas temperaturas, la fractura aparece en el material de aportación depositado, sin embargo, en un nivel que está muy próximo a la resistencia del material de base – distinto que en el caso de material de aportación depositados con una adición de material de aportación depositado del mismo tipo en las que la resistencia de la unión soldada es claramente menor.

5 Tabla 5: Resultados de los ensayos de tracción plana en uniones de material de aportación depositado

RT	Muestra 2813			Muestra 2854		
R _{p0,2} [MPa]	278	283	276	270	278	279
R _m [MPa]	452	450	444	437	446	441
A ₅	34	33	33	36	32	34
ubicación de la fractura	GW	GW	GW	GW	GW	GW
-196 °C						
R _{p0,2} [MPa]	588	581	611	542	554	589
R _m [MPa]	822	820	819	830	813	835
A ₅	22	23	23	23	23	23
ubicación de la fractura	SG	SG	SG	SG	SG	SG
	GW: material de base		SG: material de aportación depositado			

Ensayos de flexión

Todas las muestras de flexión –cubierta o raíz en sollicitación de tracción– se pudieron flexionar hasta un ángulo de flexión de 180° sin grietas.

10 Ensayos metalográficos:

Para verificar la resistencia de la martensita, se enfriaron las muestras de material de aportación depositado durante una hora hasta -196 °C y luego se mordenta sobre la martensita. No se pudo hallar ninguna martensita. Esto es confirmado también por las mediciones del coeficiente de dilatación, cuyo curso de temperatura no presenta anomalías.

REIVINDICACIONES

1. Aleación de hierro y níquel endurecida con solución sólida con un coeficiente de dilatación $< 5 \times 10^{-6}/K$ en el intervalo de temperaturas entre temperatura ambiente y $-200\text{ }^{\circ}C$, compuesta por, en % en peso:

	C	0,005–0,05%
	S	< 0,02%
5	Cr	1–2
	Ni	35–38%
	Mn	0,3–1,5%
	Si	< 0,5%
	Al	0,8–2,0%
10	Ti	0,2–1,0%
	Nb	0,2–1,0%
	P	< 0,02%
	Co	1,0–4,0%
	Fe	resto e impurezas causadas por la producción.

15 2. Aleación de acuerdo con la reivindicación 1, compuesta por, en% en peso:

	C	0,01 – 0,04%
	S	< 0,01%
	Cr	1,0–1,8%
	Ni	35,5 – 37,5 %
20	Mn	0,5–1,3%
	Si	máx. 0,3%
	Al	1,0–1,8%
	Ti	0,4–0,8%
	Nb	0,4–0,8%
25	P	< 0,01%
	Co	1,2–3,0%
	Fe	resto e impurezas causadas por la producción.

3. Aleación de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, compuesta por, en % en peso:

	C	0,02 – 0,03 %
30	S	< 0,01%
	Cr	1,2–1,8%
	Ni	36–37%
	Mn	0,8–1,3%
	Si	máx. 0,3 %
35	Al	1,0–1,5%
	Ti	0,4–0,7%
	Nb	0,4–0,7%
	P	< 0,01%
	Co	1,2–1,8%
40	Fe	resto e impurezas causadas por la producción.

4. Aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el contenido en % en peso de Al es de 1,1 y < 1,4%.
5. Aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el contenido en % en peso de Co es > 1,4 y < 1,7%.
- 5 6. Aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que en el intervalo de temperaturas ≤ -165 °C se puede ajustar un coeficiente de dilatación de $< 4,5 \times 10^{-6}/K$.
7. Uso de la aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 como material de aportación de material de aportación depositado.
- 10 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7 de la aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 como material de aportación de material de aportación depositado para aleaciones de hierro y níquel, en especial con aproximadamente el 36% en peso de níquel, con bajo coeficiente de dilatación térmica.
9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 7, 8, caracterizado porque los valores de resistencia a baja temperatura del material de aportación depositado están por encima de los valores del material de base.
- 15 10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque la aleación se puede unir eficazmente por material de aportación depositado de MSG, WIG o plasma con un material de base a base de una aleación de hierro y níquel, en especial con aproximadamente el 36% en peso de níquel.
11. Uso de la aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en la construcción de tuberías expuestas a bajas temperaturas, en especial para el transporte de gases licuados.