

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 583**

51 Int. Cl.:  
**H05B 3/12** (2006.01)  
**C22C 38/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08706758 .3**
- 96 Fecha de presentación: **15.01.2008**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2127472**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **Uso de una aleación de hierro-cromo-aluminio con larga vida útil y variaciones pequeñas en la resistencia al calor**

30 Prioridad:  
**29.01.2007 DE 102007005154**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.10.2012**

73 Titular/es:  
**THYSSENKRUPP VDM GMBH  
PLETTENBERGER STRASSE 2  
58791 WERDOHL, DE**

72 Inventor/es:  
**HATTENDORF, Heike;  
LINDEMANN, Janine y  
RÜFFERT, Rainer**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 388 583 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

Uso de una aleación de hierro-cromo-aluminio con larga vida útil y variaciones pequeñas en la resistencia al calor

La invención se refiere al uso de una aleación de hierro-cromo-aluminio fabricada mediante fundición metalúrgica con una vida útil larga y variaciones pequeñas en la resistencia al calor.

5 Las aleaciones de este tipo se usan para la fabricación de elementos de calefacción eléctrica y portadores de catalizadores. Estos materiales forman una capa de óxido de aluminio densa, fijamente adherida, que los protege contra la destrucción a temperaturas elevadas (p.ej. hasta 1400 °C). Esta protección se mejora mediante adiciones de llamados elementos reactivos, como por ejemplo Ca, Ce, La, Y, Zr, Hf, Ti, Nb, V, que entre otras cosas mejoran la capacidad adhesiva de la capa de óxido y/o reducen el crecimiento de la capa, como está descrito, por ejemplo, en "Ralf Bürgel, Handbuch der Hochtemperatur-Werkstofftechnik, Editorial Vieweg, Brunswick 1998" a partir de la página 274.

10 La capa de óxidos de aluminio protege el material metálico de una oxidación rápida. Al mismo tiempo crece ella misma, aunque con lentitud. Este crecimiento tiene lugar consumiéndose el contenido de aluminio del material. Cuando ya apenas queda aluminio, crecen otros óxidos (óxidos de cromo y hierro), el contenido de metales del material se consume de forma muy rápida y el material falla por una corrosión destructiva. El tiempo hasta el fallo se define como vida útil. Un aumento del contenido de aluminio prolonga la vida útil.

15 Por el documento WO 02/20197 se ha dado a conocer una aleación de acero ferrítica, inoxidable, en particular para el uso como elemento conductor de caldeo. La aleación está formada por una aleación de FeCrAl fabricada mediante metalurgia de los polvos, que contiene (en % en masa) menos del 0,02 % de C,  $\leq 0,5$  % de Si,  $\leq 0,2$  % de Mn, entre el 10,0 y el 40,0 % de Cr,  $\leq 0,6$  % de Ni,  $\leq 0,01$  % de Cu, entre el 2,0 y el 10,0 % de Al, uno o varios elemento(s) del grupo de los elementos reactivos, como Sc, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, en contenidos entre el 0,1 y el 1,0 %, el resto hierro, así como las impurezas inevitables.

20 En el documento DE-A 199 28 842 está descrita una aleación con (en % en peso) entre el 16 y el 22 % de Cr, entre el 6 y el 10 % de Al, entre el 0,02 y el 1,0 % de Si, un máx. del 0,5 % de Mn, entre el 0,02 y el 0,1 % de Hf, entre el 0,02 y el 0,1 % de Y, entre el 0,001 y el 0,01 % de Mg, un máx. del 0,02 % de Ti, un máx. del 0,03 % de Zr, un máx. del 0,02 % de Se, un máx. del 0,1 % de Sr, un máx. del 0,1 % de Ca, un máx. del 0,5 % de Cu, un máx. del 0,1 % de V, un máx. del 0,1 % de Ta, un máx. del 0,1 % de Nb, un máx. del 0,03 % de C, un máx. del 0,01 % de N, un máx. del 0,01 % de B, el resto hierro, así como las impurezas resultantes de la fundición para el uso como lámina portadora para catalizadores de gases de escape, como conductor de caldeo, así como componente en la construcción de hornos industriales y en quemadores de gas.

25 En el documento EP-B 0, 387 670 está descrita una aleación con (en % en peso) entre el 20 y el 25 % de Cr, entre el 5 y el 8 % de Al, entre el 0,03 y el 0,08 % de itrio, entre el 0,004 y el 0,008 % de nitrógeno, entre el 0,020 y el 0,040 % de carbono, así como en partes aproximadamente iguales entre el 0,035 y el 0,07 % de Ti, y entre el 0,035 y el 0,07 % de circonio, y un máx. del 0,01 % de fósforo, un máx. del 0,01 % de magnesio, un máx. del 0,5 % de manganeso, un máx. del 0,005 % de azufre, el resto de hierro, ascendiendo la suma de los contenidos de Ti y Zr entre el 1,75 y el 3,5 % veces la suma porcentual de los contenidos de C y N, así como las impurezas resultantes de la fundición. Ti y Zr pueden ser sustituidos por completo o en parte por hafnio y/o tántalo o vanadio.

30 En el documento EP-B-0 290 719 está descrita una aleación con (en % en peso) entre el 12 y el 30 % de Cr, entre el 3,5 y el 8 % de Al, entre el 0,008 y el 0,10 % de carbono, un máx. del 0,8 % de silicio, entre el 0,10 y el 0,4 % de manganeso, un máx. del 0,035 % de fósforo, un máx. del 0,020 % de azufre, entre el 0,1 y 1,0 % de molibdeno, un máx. del 1 % de níquel, y las adiciones de entre el 0,010 y el 1,0 % de circonio, entre el 0,0003 y el 0,3 % de titanio y entre el 0,003 y el 0,3 % de nitrógeno, entre el 0,005 y el 0,05 % de calcio más magnesio, así como entre el 0,003 y el 0,80 % de metales alcalinos raros, el 0,5 % de niobio, el resto de hierro con los elementos accidentales habituales, que se usa por ejemplo como alambre para elementos de calefacción para hornos eléctricamente calentados y como material de construcción para piezas expuestas a cargas térmicas, y como lámina para la fabricación de portadores de catalizadores.

35 En el documento US 4,277,374 está descrita una aleación con (en % en peso) hasta el 26 % de cromo, entre el 1 y el 8% de aluminio, entre el 0,02 y el 2 % de hafnio, hasta el 0,3 % de itrio, hasta el 0,1 % de carbono, hasta el 2 % de silicio, el resto de hierro, con una cantidad de cromo comprendida preferiblemente en el intervalo entre el 12 y el 22 % y entre el 3 y el 6 % de aluminio, que se usa como lámina para la fabricación de portadores de catalizadores.

40 Por el documento US-A 4,414,023 se ha dado a conocer un acero con (en % en peso) entre el 8,0 y el 25,0 % de Cr, entre el 3,0 y el 8,0 % de Al, entre el 0,002 y el 0,06 % de metales alcalinos raros, y un máx. del 4,0 % de Si, entre el 0,06 y el 1,0 % de Mn, entre el 0,035 y el 0,07 % de Ti, entre el 0,035 y el 0,07 % de Zr, incluidas las impurezas inevitables.

55 Un modelo detallado de la vida útil de aleaciones de hierro-cromo-aluminio está descrito en el artículo de I. Gurrappa, S. Weinbruch, D. Naumenko, W.J. Quadackers, Materials and Corrosions 51 (2000), páginas 224 a 235. Allí está descrito un modelo en el que la vida útil de aleaciones de hierro-cromo-aluminio debe depender del

contenido de aluminio y de la forma de la muestra, no teniéndose en cuenta aún en esta fórmula posibles desconchamientos

$$t_B = \left[ 4,4 \times 10^{-3} \times (C_0 - C_B) \times \frac{\rho \cdot f}{k} \right]^{\frac{1}{n}} \quad \text{con} \quad f = 2 \times \frac{\text{Volumen}}{\text{Superficie}}$$

$t_B$  = vida útil, definida como tiempo hasta la aparición de óxidos distintos al óxido de aluminio

5  $C_0$  = Concentración de aluminio al principio de la oxidación

$C_B$  = concentración de aluminio al aparecer óxidos distintos al óxido de aluminio

$\rho$  = densidad específica de la aleación metálica

$k$  = constante de la velocidad de oxidación

$n$  = exponente de la velocidad de oxidación

10 Al tenerse en cuenta los desconchamientos, para una muestra plana de una anchura y longitud infinita con el espesor  $d$  ( $f \approx d$ ) resulta la siguiente fórmula:

$$t_B = 4,4 \times 10^{-3} \times (C_0 - C_B) \times \rho \times d \times k^{-\frac{1}{n}} \times (\Delta m^*)^{\frac{1}{n}-1}$$

siendo  $\Delta m^*$  el cambio de peso crítico a partir del cual comienzan los desconchamientos.

15 Las dos fórmulas expresan que la vida útil baja cuando se reduce el contenido de aluminio y cuando hay una relación superficie/volumen alta (o cuando el espesor de la muestra es reducido).

Esto es significativo cuando deben usarse para la aplicación láminas finas, p.ej. con un espesor de aprox. 20  $\mu\text{m}$  a aprox. 300  $\mu\text{m}$ .

20 Los conductores de caldeo hechos de láminas finas (p.ej. de un espesor de aprox. 20 a 300  $\mu\text{m}$  con una anchura del orden de uno a varios milímetros), se caracterizan por una relación de superficie/volumen alta. Esto es ventajoso cuando se pretenden alcanzar tiempos de calentamiento y enfriamiento rápidos, como se exigen p.ej. en el caso de los conductores de caldeo usados en las placas vitrocerámicas, para que pueda hacerse ver rápidamente el calentamiento y conseguir un calentamiento rápido, similar al de una cocina de gas. No obstante, al mismo tiempo, la relación superficie/volumen alta supone un inconveniente para la vida útil del conductor de caldeo.

25 Al usar una aleación como conductor de caldeo, también ha de tenerse en cuenta el comportamiento de la resistencia al calor. Al conductor de caldeo se aplica por lo general una tensión constante. Si la resistencia se mantiene constante a lo largo de la vida útil del elemento de calefacción, tampoco varían la corriente y la potencia de este elemento de calefacción.

30 No obstante, esto no es el caso, debido a los procesos arriba descritos, en los que se consume continuamente aluminio. Debido al consumo de aluminio, se reduce la resistencia eléctrica específica del material. Esto tiene lugar porque se eliminan átomos de la matriz metálica, es decir, se reduce la sección transversal, lo cual conlleva un aumento de la resistencia (véase también Harald Pfeifer, Hans Thomas, Zunderfeste Legierungen, Editorial Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg/ 1963, página 111). Debido a las tensiones al crecer la capa de óxido y las tensiones por los distintos coeficientes de dilatación de metal y óxido durante el calentamiento y el enfriamiento del conductor de caldeo se producen más tensiones, que pueden conllevar una deformación de la lámina y, por lo tanto, una variación de las dimensiones (véase también H. Echsler, H. Hattendorf, L. Singheiser, W.J., Quadakkers, Oxidation behaviour of Fe-Cr-Al alloys during resistance and furnace heating, Materials and Corrosion 57 (2006) 115-121). Según la acción de conjunto de las variaciones de las dimensiones con la variación de la resistencia eléctrica específica puede producirse un aumento o una reducción de la resistencia al calor del conductor de caldeo a lo largo de su vida útil.

40 En el caso de aleaciones de hierro-cromo-aluminio, se observa por lo general un aumento de la resistencia al calor a lo largo del tiempo (véase también Harald Pfeifer, Hans Thomas, Zunderfeste Legierungen, Editorial Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg/ 1963, página 112); en el caso de conductores de caldeo en forma de una lámina de aleaciones de hierro-cromo-aluminio se observa por lo general una reducción de la resistencia al calor a lo largo del tiempo. (Figura 1).

45 Cuando la resistencia al calor  $R_W$  aumenta a lo largo del tiempo, la potencia  $P$  se reduce cuando se mantiene constante la tensión en el conductor de caldeo fabricado de este material, que se calcula mediante  $P = U \cdot I = U^2 / R_W$ . A medida que baja la potencia en el conductor de caldeo, baja también la temperatura del elemento de calefacción. La vida útil del conductor de caldeo y, por lo tanto, también del elemento de calefacción se prolonga. No obstante, para elementos de calefacción existe frecuentemente un límite inferior para la potencia, de modo que este

5 efecto no puede aprovecharse para una prolongación de la vida útil. Si en cambio baja la resistencia al calor  $R_W$  a lo largo del tiempo, la potencia  $P$  aumenta al mantenerse constante la tensión en el elemento de calefacción. A medida que aumenta la potencia, aumenta no obstante también la temperatura y se acorta la vida útil del conductor de caldeo o del elemento de calefacción. Las desviaciones de la resistencia al calor en función del tiempo deberían mantenerse, por lo tanto, en un intervalo estrecho alrededor de cero.

10 La vida útil y el comportamiento de la resistencia al calor pueden medirse p.ej. en un ensayo de duración acelerado. Un ensayo de este tipo está descrito p.ej. en Harald Pfeifer, Hans Thomas, Zunderfeste Legierungen, Editorial Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg/ 1963, página 113). Se realiza con un ciclo de conmutación de 120 s, a temperatura constante, en un alambre con forma helicoidal con el diámetro 0,4. Como temperatura de ensayo se propone 1200 °C o 1050 °C. No obstante, puesto que en este caso se trata en particular del comportamiento de láminas finas, el ensayo se modificó de la siguiente manera: Se sujetaron tiras de lámina de un espesor de 50  $\mu\text{m}$  y una anchura de 6 mm entre dos pasos de corriente y se calentaron hasta 1050 °C mediante la aplicación de una tensión. El calentamiento a 1050 °C tuvo lugar durante 15 s, respectivamente, a continuación se interrumpió la alimentación de corriente durante 5 s. Al final de la vida útil, la lámina falla porque se funde la sección transversal restante. Durante el ensayo de duración se mide la temperatura de forma automática con un pirómetro y, dado el caso, se corrige mediante el control del programa a la temperatura teórica.

20 Como medida para la vida útil se toma la duración de encendido. La duración de encendido o el tiempo de encendido es la adición de los tiempos en los que se calienta la muestra. La duración de encendido es el tiempo hasta el fallo de las muestras, el tiempo de encendido el tiempo de duración durante un ensayo. En todas las figuras y tablas expuestas a continuación, la duración de encendido o el tiempo de encendido se indica como valor relativo en % respecto a la duración de encendido de una muestra de referencia y se denomina duración de encendido relativa o tiempo de encendido relativo.

Por el estado de la técnica arriba descrito se sabe que las adiciones de pequeñas cantidades de Y, Zr, Ti, Hf, Ce, La Nb, V y similares influyen fuertemente en la vida útil de las aleaciones de hierro-cromo-aluminio.

25 El documento DE 100 02 933 da a conocer un procedimiento para la fabricación de láminas de Fe-Cr-Al con un encogimiento en la longitud y/o en la anchura < 0,5 % mediante recubrimiento de una cinta portadora en un lado o en dos lados con Al o con aleaciones de Al, estando hecha la cinta portadora de (en % en masa):

- Entre el 16 y el 25 % de Cr
- Entre el 2 y el 6 % de Al
- 30 Entre el 0,1 y el 3 % de Si
- Un máx. del 0,5 % de Mn
- Entre el 0,01 y el 0,3 % de Zr y/o
- Entre el 0,01 – y el 0,1 % de un metal alcalino raro y/o itrio, hafnio, titanio
- Un máx. del 0,01 % de Mg
- 35 Un máx. del 0,1 % de Ca

el resto de hierro y de impurezas resultantes de la fabricación, teniendo lugar a continuación un tratamiento de homogeneización a temperaturas entre 600 y 1200 °C y ajustándose la masa del recubrimiento total entre el 0,5 y el 5 %.

40 La lámina así fabricada puede usarse entre otras cosas también como material de resistencia o como conductor de caldeo.

El mercado exige requisitos más estrictos de los productos, que deben ofrecer una vida útil más larga y una temperatura de uso más elevada de las aleaciones.

45 La invención tiene el objetivo de proporcionar una aleación de hierro-cromo-aluminio para el campo de aplicación concreto, que tenga una mayor vida útil que las aleación de hierro-cromo-aluminio usadas hasta ahora, variando al mismo tiempo poco la resistencia al calor a lo largo del tiempo a la temperatura de aplicación, en particular en caso de aplicar la lámina en el intervalo de dimensiones definido.

Este objetivo se consigue mediante el uso de una aleación de hierro-cromo-aluminio con una larga vida útil y una variación pequeña de la resistencia al calor como lámina para elementos de calefacción en el intervalo de dimensiones de un espesor de 0,020 a 0,300 mm, con (en % en peso) entre el 4,5 y el 6,5 % de Al, entre el 16 y el 24 % de Cr y adiciones entre el 0,05 y el 0,7 % de Si, entre el 0,001 y el 0,5 % de Mn, entre el 0,02 y el 0,1 % de Y, entre el 0,02 y el 0,1 % de Zr, entre el 0,02 y el 0,1 % de Hf, entre el 0,003 y el 0,020 % de C, un máx. del 0,03 % de N, un máx. del 0,01 % de S, un máx. del 0,5 % de Cu, el resto de hierro y las impurezas habituales resultantes de la fundición.

En las reivindicaciones subordinadas se indican variantes ventajosas del objeto de la invención.

55 Además, la aleación debe fundirse de forma ventajosa con entre el 0,0001 y el 0,05 % de Mg, entre el 0,0001 y el 0,03 % de Ca y entre el 0,010 y el 0,030 % de P, para poder ajustar propiedades de material óptimas en la lámina.

El elemento Y puede ser sustituido, además, por completo o en parte por al menos uno de los elementos Sc y/o La y/o Cer, siendo concebibles en el caso de la sustitución parcial intervalos entre el 0,02 y el 0,1 % en peso.

5 El elemento Hf puede ser sustituido, además, por completo o en parte por al menos uno de los elementos Sc y/o Ti y/o V y/o Nb y/o Ta y/o La y/o Cer, siendo concebibles en el caso de la sustitución parcial intervalos entre el 0,01 y el 0,1 % en masa.

Es ventajoso fundir la aleación con (en % en peso) un máx. del 0,02 % de N, así como un máx. del 0,005 % de S.

Las aleaciones de hierro-cromo-aluminio preferibles para el uso como elemento de calefacción se caracterizan por la siguiente composición (en % en peso):

Al	Entre el 4,8 y el 6,2 %	Entre el 5,0 y el 5,8 %
C	Entre el 18 y el 23 %	Entre el 19 y el 22 %
Si	Entre el 0,02 y el 0,5 %	Entre el 0,05 y el 0,5 %
Mn	Entre el 0,005 y el 0,5 %	Entre el 0,005 y el 0,5 %
Y	Entre el 0,03 u el 0,1 %	Entre el 0,03 y el 0,1 %
Zr	Entre el 0,02 y el 0,08 %	Entre el 0,02 y el 0,08 %
Hf	Entre el 0,02 y el 0,10 %	Entre el 0,02 y el 0,10 %
C	Entre el 0,003 y el 0,020 %	Entre el 0,003 y el 0,020 %
Mg	Entre el 0,0001 y el 0,03 %	Entre el 0,0001 y el 0,02 %
Ca	Entre el 0,0001 y el 0,02 %	Entre el 0,0001 y el 0,02 %
P	Entre el 0,010 y el 0,025 %	Entre el 0,010 y el 0,022 %
S	Un máx . del 0,01 %	Un máx . del 0,01 %
N	Un máx . del 0,03 %	Un máx . del 0,03 %
Cu	Un máx . del 0,5 %	Un máx . del 0,5 %
Ni	Un máx . del 0,5 %	Un máx . del 0,5 %
Mo	Un máx . del 0,1 %	Un máx . del 0,1 %
W	Un máx . del 0,1 %	Un máx . del 0,1 %
Fe	Resto	Resto

10 También es preferible el uso de la aleación como conductor de caldeo de lámina para el uso en placas vitrocerámicas. Además, es preferible un uso como lámina portadora en catalizadores de gases de escape metálicos calentables.

Otras aleaciones que pueden usarse preferiblemente, en particular los intervalos en los que pueden situarse, se indican en las reivindicaciones subordinadas correspondientes.

15 Los detalles y las ventajas de la invención se explicarán más detalladamente en los ejemplos expuestos a continuación.

En la tabla 1 están descritas aleaciones de hierro-cromo-aluminio T1 a T3, L1 a L3 y la aleación E1 según la invención fundidas a escala industrial. Las láminas con esta composición se fabricaron tras la fundición de la aleación mediante colada en lingote o colada continua, así como conformación en caliente y en frío con recocido(s) intermedio(s) dado el caso necesario(s).

20 Las Figuras 1 a 5 muestran respectivamente el desarrollo de la resistencia al calor en el ensayo de duración en láminas para las aleaciones T3, L1 – L3 según el estado de la técnica y la carga E1 que puede usarse según la invención.

25 Para el ensayo de duración anteriormente descrito de la fabricación a escala industrial se toma una muestra con un espesor de banda de 50 µm y se corta a una anchura de aprox. 6 mm y se somete a un ensayo de duración para láminas.

30 La Figura 1 muestra el desarrollo de la resistencia al calor en el ensayo de conductor de caldeo arriba descrito para láminas en una de las aleaciones de hierro-cromo-aluminio Aluchrom Y con una composición de entre el 20 y el 22 % de cromo, entre el 5 y el 6 % de aluminio, entre el 0,01 % y el 0,1 % de carbono, un máx. del 0,5 % de Mn, un máx. del 0,3 % de Si, adiciones de entre el 0,01 y el 0,15 % de Y, entre el 0,01 y el 0,1 % de Zr y entre el 0,01 y el 0,1 % de Ti, que se usa p.ej. como conductor de caldeo. La resistencia está representada respecto a su valor inicial al principio de la medición. Se muestra una bajada de la resistencia al calor. Al final del desarrollo posterior, poco antes de la fusión de la muestra, la resistencia al calor sube fuertemente (en la Figura 1 a partir de aprox. el 100 % del tiempo de encendido relativo). Con  $A_w$  se designa a continuación la desviación máxima de la relación de la resistencia al calor desde el valor inicial 1,0 al principio del ensayo (o poco después del principio tras la formación de la resistencia de paso) hasta el comienzo de la subida fuerte.

35 Este material tiene normalmente una duración de encendido relativa de aprox. el 100 %, como muestran los ejemplos T1 a T3 en la tabla 1.

Los resultados del ensayo de duración pueden verse en la tabla 1. La duración de encendido relativa indicada respectivamente en la tabla 1 se forma mediante los valores medios de al menos 3 muestras. Además, se indica la  $A_W$  determinada para cada lote. T1 a T3 son 3 lotes de las aleaciones de hierro-cromo-aluminio Aluchrom Y según el estado de la técnica, con una composición de aprox. el 20 % de cromo, aprox. el 5,2 % de aluminio, aprox. el 0,03 % de carbono y adiciones de Y, Zr y Ti de respectivamente aprox. el 0,05 %. Alcanzan una duración de encendido relativa del 96 % (T1) hasta el 124 % (T3) y un valor excelente para la  $A_W$  del -2 al -3 %.

Además, en la tabla 1 se indican los lotes L1 y L2 del material Aluchrom YHf según el estado de la técnica, con entre el 19 y el 22 % de Cr, entre el 5,5 y el 6,5 de aluminio, un máx. del 0,5 % de Mn, un máx. del 0,5 % de Si, un máx. del 0,05 % de carbono y adiciones de un máx del 0,10 % de Y, un máx. del 0,07 % de Zr y un máx. del 0,1 % de Hf. Este material se usa p.ej. como lámina para portadores de catalizadores, pero también como conductores de caldeo. Si los lotes L1 y L2 se someten al ensayo para conductores de caldeo arriba descrito para láminas, se aprecia la vida útil claramente más larga de L1 con el 188 % y de L2 con el 152 %. L1 tiene una vida útil más larga que L2, lo cual puede explicarse con el contenido de aluminio que subió del 5,6 al 5,9 %. Lamentablemente, esta aleación presenta una  $A_W$  del -5% para L1 (Figura 2) e incluso del -8% de L2 (Figura 3). En particular, una  $A_W$  del -8% es excesiva y conduce, como muestra la experiencia, a un aumento de temperatura claro del componente, que compensa la vida útil más larga de este material; es decir, que visto en conjunto no aporta ninguna ventaja.

L3 es una variante del material Aluchrom YHf según el estado de la técnica, con un contenido de aluminio más elevado del 7 %. La duración de encendido relativa con el 153 % sólo es similar a la de L2 con el 5,6 % de Al e incluso inferior a la de L1 con el 5,9 % de Al. Un aumento del contenido de aluminio al 7 % no parece aumentar la vida útil de láminas para conductores de caldeo.

E1 muestra una aleación como puede usarse según la invención para láminas en intervalos de aplicación de un espesor entre 0,02 y 0,300 mm. Con el 189 % tiene la duración de encendido relativa elevada deseada y con una  $A_W$  del -3 % tiene al mismo tiempo un comportamiento de la resistencia al calor muy favorable, similar al comportamiento de los lotes según el estado de la técnica T1 a T3. E1, al igual que L1 y L2, es una aleación de hierro-cromo-aluminio con entre el 19 y el 22 % de Cr, entre el 5,5 y el 6,5 % de aluminio, un máx. del 0,5 % de Mn, un máx. del 0,5 % de Si, un máx. del 0,05 % de carbono y adiciones de un máx. del 0,10 % de Y, un máx. del 0,07 % de Zr y un máx. del 0,1 % de Hf. No obstante, a diferencia de L1 y L2, presenta un contenido de carbono muy bajo de sólo el 0,007 %. L1, con un contenido de carbono del 0,026 %, una  $A_W$  del -5 % y L2, con un contenido de carbono del 0,029 % una  $A_W$  del -8 %. En cuanto a los elementos Fe, Cr, Mn, Si, S, N, Y, Zr, Hf, Ti, Nb, Cu, P, Mg, Ca y V, L1 y L2 son comparables con E1.

Por lo tanto, la  $A_W$  parece depender en gran medida del contenido de carbono. Puesto que fácilmente es posible que el producto semiacabado aumente un poco el contenido de carbono a lo largo del proceso de fabricación, se analizaron posteriormente los contenidos de carbono en la lámina acabada. El resultado (véase la tabla 1) para L1, L3 y E1 estaba situado en el intervalo de la tolerancia de los análisis, en L2 se analizó un contenido de carbono claramente más elevado del 0,037 %. Esto explica el valor especialmente elevado de  $A_W$  del -8 % y subraya una vez más la importancia de evitar una contaminación con carbono. Para conseguir un buen valor de la  $A_W$ , el contenido de carbono ha de ser inferior al 0,02 %.

Los límites reivindicados para la aleación que ha de usarse como lámina pueden justificarse, por lo tanto, concretamente de la siguiente manera:

Es necesario un contenido mínimo de Y del 0,02 %, para obtener el efecto de aumentar la resistencia a la oxidación de Y. Por razones relacionadas con los costes, el límite superior se deja en el 0,1 % en peso.

Es necesario un contenido mínimo de Zr del 0,02 %, para obtener una vida útil larga y una  $A_W$  reducida. Por razones relacionadas con los costes, el límite superior se deja entre el 0,1 y el 1 % en peso de Zr.

Es necesario un contenido mínimo de Hf del 0,02 %, para obtener el efecto de aumentar la resistencia a la oxidación de Hf. Por razones relacionadas con los costes, el límite superior se deja en el 0,1 % en peso de Hf.

El contenido de carbono debería ser inferior al 0,020 %, para obtener un valor reducido de la  $A_W$ . Para garantizar las propiedades de elaboración, debería ser superior al 0,003 %.

El contenido de nitrógeno debería ser como máximo del 0,03 % para evitar la formación de nitruros, que empeoran las propiedades de elaboración.

El contenido de fósforo debería ser inferior al 0,030 %, puesto que este elemento tensoactivo empeora la resistencia a la oxidación. Un contenido de P demasiado bajo aumenta los costes. Por lo tanto, el contenido de P es igual o superior al 0,010 %.

Los contenidos de azufre deberían mantenerse lo más bajos posible, puesto que este elemento tensoactivo empeora la resistencia a la oxidación. Por lo tanto, se define un máximo del 0,01 % de S.

Los contenidos de cromo entre el 16 y el 24 % en masa no influyen de forma decisiva en la vida útil, como puede

## ES 2 388 583 T3

verse en J. Klöwer, Materials and Corrosion 51 (2000), páginas 373 a 385. No obstante, es necesario un contenido de cromo determinado, puesto que el cromo favorece la formación de la capa de  $\alpha - Al_2O_3$  especialmente estable y protectora. Por lo tanto, el límite inferior está en el 16 %. Unos contenidos de cromo > 24 % empeoran las propiedades de elaboración de la aleación.

- 5 Es necesario un contenido mínimo de aluminio del 4,5 %, para obtener una aleación con una vida útil suficiente. Contenidos de Al > 6,5 % ya no aumentan más la vida útil en los conductores de caldeo de láminas.

Según J. Klöwer, Materials and Corrosion 51 (2000), páginas 373 a 385, las adiciones de silicio aumentan la vida útil gracias a una mejora de la adherencia de la capa de cubrición. Por lo tanto, es necesario un contenido de al menos el 0,05 % en peso de silicio. Unos contenidos de Si demasiado elevados empeoran las propiedades de elaboración de la aleación. Por lo tanto, el límite superior está en el 0,7 %.

- 10

Es necesario un contenido mínimo de Mn del 0,001 % para mejorar las propiedades de elaboración. El manganeso se limita al 0,5 %, puesto que este elemento reduce la resistencia a la oxidación.

El cobre se limita a un máx. del 0,5 %, puesto que este elemento reduce la resistencia a la oxidación. Lo mismo es válido para el níquel.

- 15 El molibdeno se limita a un máx. del 0,1 %, puesto que este elemento reduce la resistencia a la oxidación. Lo mismo es válido para el tungsteno.

Los contenidos de magnesio y calcio se ajustan en el intervalo del 0,0001 al 0,05 % en peso, respectivamente entre el 0,0001 y el 0,03 % en peso.

Los textos de las figuras 1 a 5 se reproducen de la siguiente manera:

- 20 Figura 1 Desarrollo de la resistencia al calor en el ensayo de duración en láminas para el lote T3

Figura 2 Desarrollo de la resistencia al calor en el ensayo de duración en láminas para el lote L1

Figura 3 Desarrollo de la resistencia al calor en el ensayo de duración en láminas para el lote L2

Figura 4 Desarrollo de la resistencia al calor en el ensayo de duración en láminas para el lote L3

Figura 5 Desarrollo de la resistencia al calor en el ensayo de duración en láminas para el lote E1

- 25 Tabla 1. Composición, duración de encendido relativa y  $A_w$  para las aleaciones analizadas. Todos los valores se indican en % en peso.

Aluchrom	Y	Y	Y	YHf	YHf	YHf Al	YHf (So)
<b>Lote (VDM)</b>	<b>58860</b>	<b>59651</b>	<b>153275</b>	<b>152891</b>	<b>55735</b>	<b>58323</b>	<b>153190</b>
<b>Lote</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>	<b>E1</b>
Fe (R)	73,3	73,1	73,2	73,1	73,2	71,8	73,0
Cr	20,9	20,8	20,7	20,0	20,3	20,3	20,1
Al	5,1	5,1	5,2	5,9	5,6	7,0	6,0
Mn	0,21	0,26	0,22	0,18	0,20	0,20	0,12
Si	0,13	0,17	0,15	0,25	0,28	0,27	0,33
Ni	0,15	0,19	0,17	0,17	0,15	0,14	0,18
Mo	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,013	<0,01
C	0,033	0,033	0,035	0,026	0,029	0,024	0,007
C Análisis en lámina de 50 $\mu$ m				0,028	0,037	0,024	0,008
S	<0,001	<0,001	0,001	0,001	0,002	<0,001	0,002

ES 2 388 583 T3

N	0,006	0,006	0,006	0,005	0,004	0,004	0,007
Y	0,04	0,05	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05
Zr	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,06	0,04
Hf	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	0,03	0,03	0,03
Ti	0,01	0,08	0,04	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
Nb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Cu	0,01	0,02	0,03	0,02	0,07	0,02	0,02
P	0,012		0,012	0,012	0,013	0,012	0,011
Mg	0,009	0,010	0,010	0,009	0,007	0,010	0,008
Ca	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	0,003	0,0004
V	0,06	0,04	0,05	0,08	0,05	0,05	0,040
W	<0,01	0,01	0,02	-	-	<0,01	0,02
B	-	-	<0,001	0,001	-	-	0,001
Duración de encendido relativa $\pm$ s en %, lámina de 50 $\mu$ m x 6 mm, 1050 °C, 15 s "encendido"/5 s "apagado"	91 $\pm$ 8	105 $\pm$ 20	124 $\pm$ 8	188 $\pm$ 33	152 $\pm$ 14	153 $\pm$ 22	189 $\pm$ 19
A <sub>w</sub> en %	-2	-2	-3	-5	-8	-5	-3



## REIVINDICACIONES

1. Uso de una aleación de hierro-cromo-aluminio con una larga vida útil y variaciones pequeñas en la resistencia al calor como lámina para elementos de calefacción en un intervalo de dimensiones de 0,02 a 0,300 mm de espesor con (en % en peso) entre el 4,5 y el 6,5 % de Al, entre el 16 y el 24 % de Cr y adiciones de entre el 0,05 y el 0,7 % de Si, entre el 0,001 y el 0,5 % de Mn, entre el 0,02 y el 0,1 % de Y, entre el 0,02 y el 0,1 % de Zr, entre el 0,02 y el 0,1 % de Hf, entre el 0,003 y el 0,020 % de C, un máx. del 0,03 % de N, un máx. del 0,01 % de S, un máx. del 0,5 % de Cu, el resto de hierro y las impurezas habituales resultantes de la fundición.
2. Uso de la aleación según la reivindicación 1, con (en % en peso) entre el 4,8 y el 6,2 % de Al.
3. Uso de la aleación según la reivindicación 1 ó 2, con (en % en peso) entre el 5,0 y el 5,8 de Al.
4. Uso de la aleación según la reivindicación 1 ó 2, con (en % en peso) entre el 4,8 y el 5,5 de Al.
5. Uso de la aleación según la reivindicación 1, con (en % en peso) entre el 5,5 y el 6,3 de Al.
6. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 5, con (en % en peso) entre el 18 y el 23 % de Cr.
7. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 6, con (en % en peso) entre el 19 y el 22 % de Cr.
8. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 7, con (en % en peso) adiciones de entre el 0,05 y el 0,5 % de Si.
9. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 8, con (en % en peso) adiciones de entre el 0,005 y el 0,5 % de Mn.
10. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 9, con (en % en peso) adiciones de entre el 0,03 y el 0,1 % de Y.
11. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 10, con (en % en peso) adiciones de entre el 0,02 y el 0,08 % de Zr.
12. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 11, con (en % en peso) adiciones de entre el 0,02 y el 0,1 % de Hf.
13. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 12, con (en % en peso) adiciones de entre el 0,003 y el 0,020 % de C.
14. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 13, con entre el 0,0001 y el 0,05 % de Mg, entre el 0,0001 y el 0,03 % de Ca, entre el 0,010 y el 0,030 % de P.
15. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 14, con (en % en peso) entre el 0,0001 y el 0,03 % de Mg.
16. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 15, con (en % en peso) entre el 0,0001 y el 0,02 % de Mg.
17. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 16, con (en % en peso) entre el 0,0002 y el 0,01 % de Mg.
18. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 17, con (en % en peso) entre el 0,0001 y el 0,02 % de Ca.
19. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 18, con (en % en peso) entre el 0,0002 y el 0,01 % de Ca.
20. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 19, con (en % en peso) entre el 0,010 y el 0,025 % de P.
21. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 20, con (en % en peso) entre el 0,010 y el 0,022 % de P.
22. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 21, en la que el Y es sustituido por completo por al menos uno de los elementos Sc y/o La y/o Cer.
23. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 21, en la que el Y es sustituido en parte por (en % en peso) entre el 0,02 y el 0,10 % de al menos uno de los elementos Sc y/o La y/o Cer.
24. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 23, en la que el Hf es sustituido por completo por al

menos uno de los elementos Sc y/o Ti y/o V y/o Nb y/o Ta y/o La y/o Cer.

25. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 23, en la que el Hf es sustituido en parte por (en % en peso) entre el 0,01 y el 0,1 % de al menos uno de los elementos Sc y/o Ti y/o V y/o Nb y/o Ta y/o La y/o Cer.

5 26. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 25, con (en % en peso) un máx. del 0,02 % de N y un máx. del 0,005 % de S.

27. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 26, con (en % en peso) un máx. del 0,01 % de N y un máx. del 0,003 % de S.

28. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 27, que comprende además (en % en peso) un máx. del 0,5 % de níquel, un máx. del 0,1 % de Mo y/o el 0,1 % de W.

10 29. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones a 1 a 28 para el empleo como lámina en elementos de calefacción eléctricamente calentables.

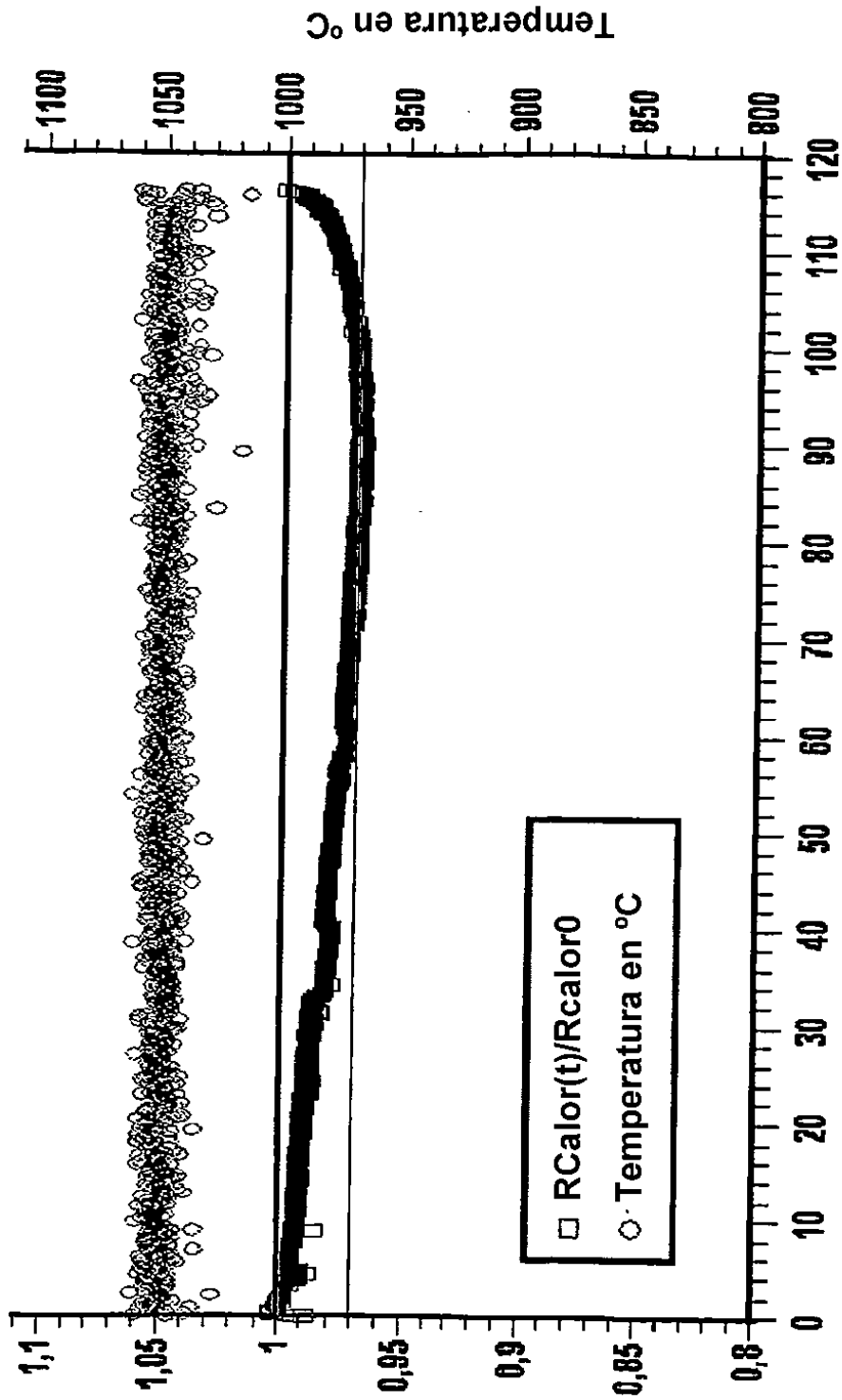
30. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 28 para el empleo como lámina en conductores de caldeo con un espesor de 20 a 200  $\mu\text{m}$ .

15 31. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 28 para el empleo como lámina en conductores de caldeo con un espesor de 20 a 100  $\mu\text{m}$ .

32. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 28 como lámina de conductor de caldeo para el uso en placas de cocción, en particular en placas vitrocerámicas.

33. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 28 como lámina portadora en catalizadores de gases de escape metálicos calentables.

20 34. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 28 como lámina en pilas de combustible.



Tiempo de encendido relativo en %

Figura 1

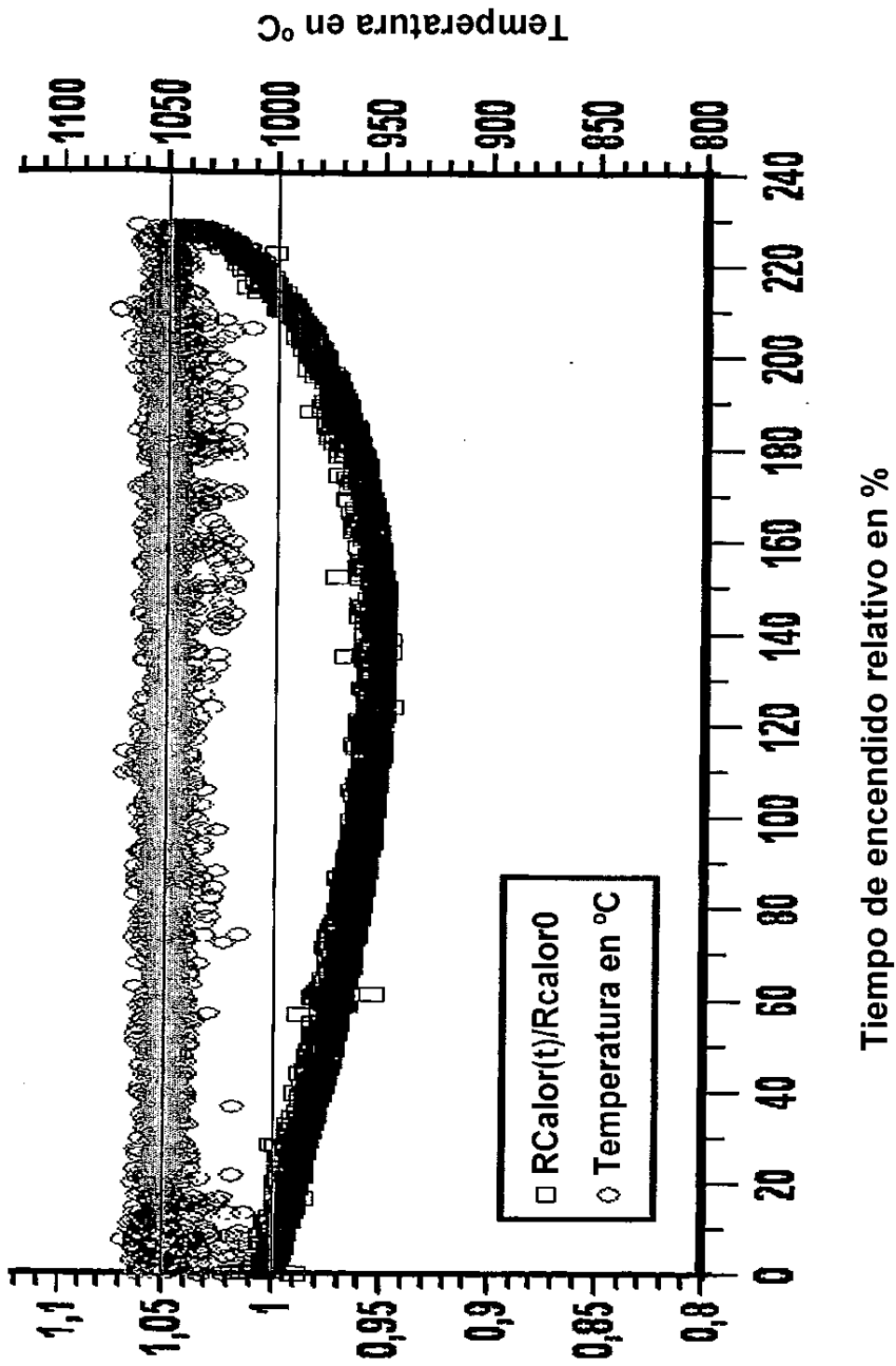
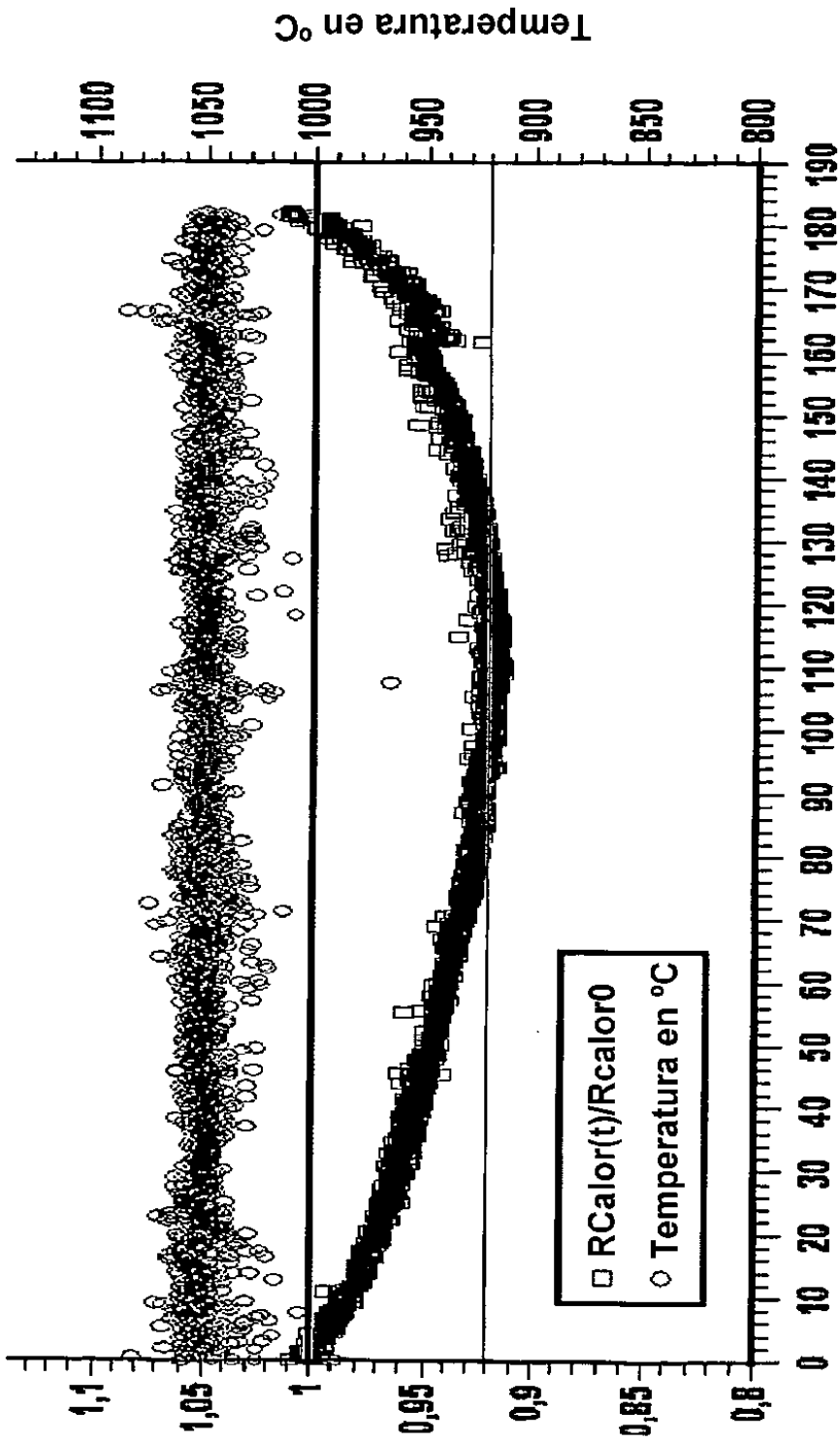
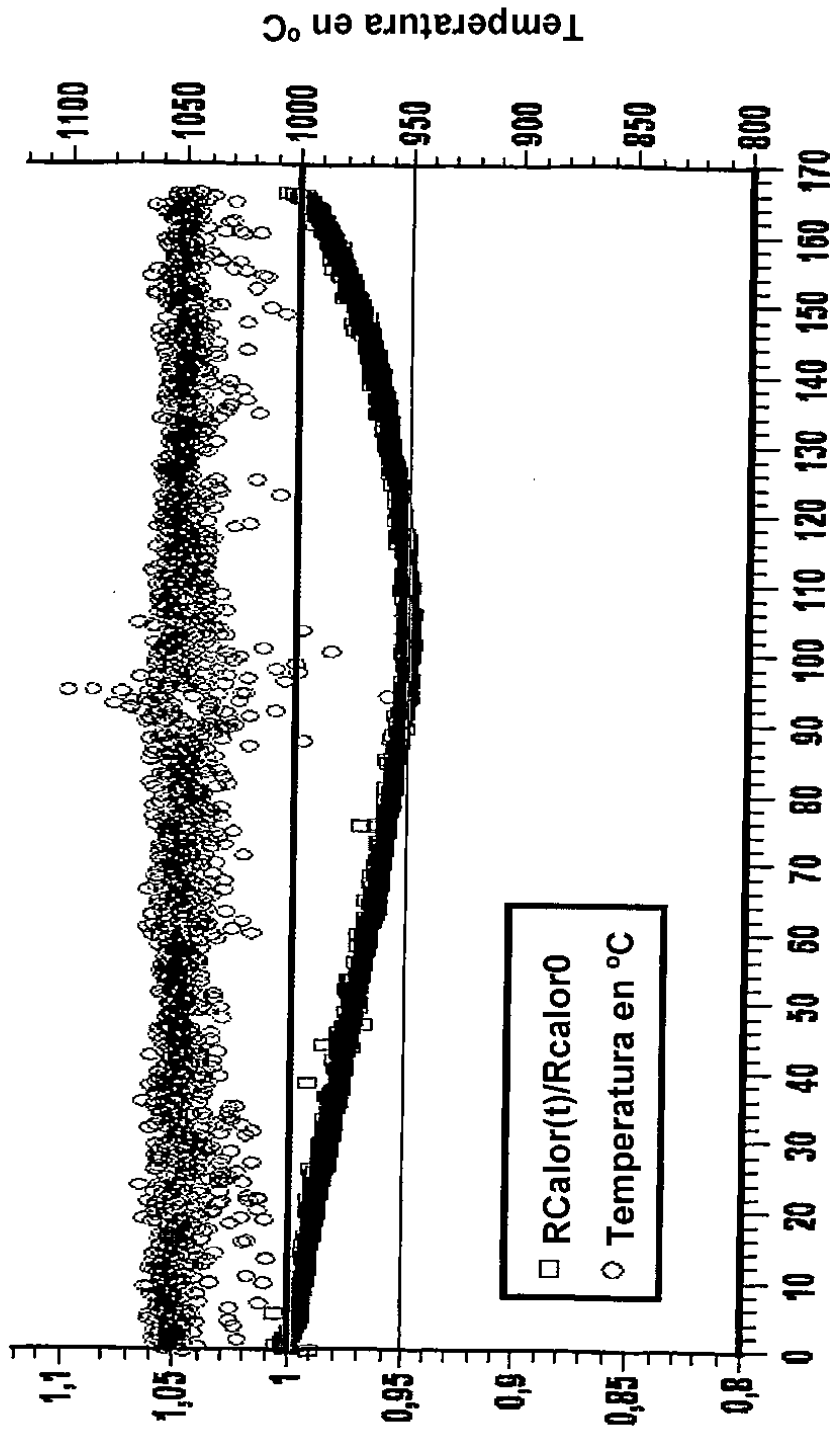


Figura 2



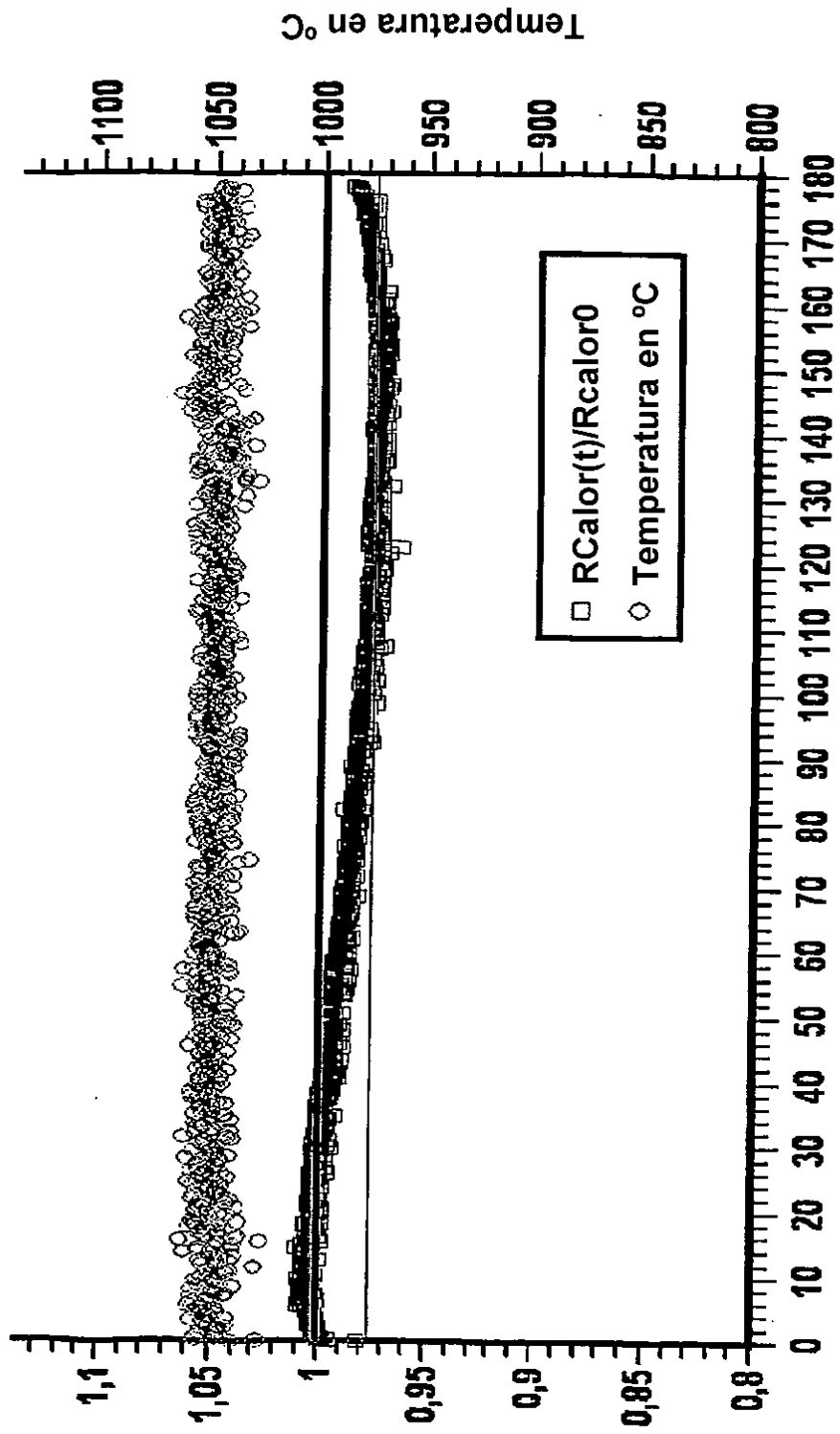
Tiempo de encendido relativo en %

Figura 3



Tiempo de encendido relativo en %

Figura 4



Tiempo de encendido relativo en %

Figura 5