

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 115**

51 Int. Cl.:

C04B 35/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2009** **E 09822278 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013** **EP 2344428**

54 Título: **Material compuesto de siliciuro de molibdeno**

30 Prioridad:

22.10.2008 SE 0802257

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.02.2014

73 Titular/es:

**SANDVIK INTELLECTUAL PROPERTY AB
(100.0%)
811 81 Sandviken, SE**

72 Inventor/es:

**SUNDBERG, MATS y
STRÖM, ERIK**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 445 115 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

Material compuesto de siliciuro de molibdeno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un material compuesto de siliciuro de molibdeno en el que una porción de Mo está sustituida por Cr formando el siliciuro $Mo_{1-x}Cr_xSi_2$.

Antecedentes de la invención

10 Los materiales basados en siliciuro de molibdeno son bien conocidos para aplicaciones a altas temperaturas tales como hornos y piezas de turbinas y motores. Los materiales tienen típicamente buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas, por ejemplo por encima de 900°C, así como buenas características de oxidación y resistencia a la corrosión. Las últimas adscritas a la formación de una capa protectora de óxido. Sin embargo, al igual que con la mayor parte de los materiales intermetálicos, los materiales basados en siliciuro de molibdeno tienen típicamente baja ductilidad y baja tenacidad de fractura, por ej., a temperatura ambiente.

15 Con el fin de mejorar las propiedades, en particular a temperatura ambiente, se ha prestado mucho interés a varios materiales compuestos que comprenden $MoSi_2$ y, por ejemplo, SiC, AlO_3 y ZrO_2 . También se han investigado materiales reforzados que comprenden partículas o whiskers (término inglés para referirse a monocristales muy delgados con una relación longitud-diámetro elevada). Por ejemplo, el documento US 5.640.666 describe un material basado en disiliciuro de molibdeno reforzado con SiC.

20 El documento US 6.482.759 describe un material compuesto que comprende $MoSi_2$ y ZrO_2 al 5-30% en volumen. Se trata de cómo la adición de ZrO_2 aumenta las propiedades mecánicas en comparación con siliciuro de molibdeno monolítico, pero al mismo tiempo reduce la resistencia a la corrosión. Se demuestra que una adición de MoB al 8-12% en volumen mejora la formación de la capa protectora de óxido y, por tanto, posiblemente mejora la resistencia a la oxidación y a la corrosión. Manteniendo el contenido de oxígeno bajo, se suprime la formación de $ZrSiO_4$ durante la sinterización. Se sabe que el $ZrSiO_4$ disminuye la resistencia del producto final. Se cree que el efecto relaciona con la formación de una capa de $ZrSiO_4$ sobre las partículas de ZrO_2 .

25 El $MoSi_2$ ha sido aleado con metales tales como V, Ti, Nb, Ta y Al con el fin de mejorar las propiedades mecánicas tanto a altas como a bajas temperaturas. En "*Yield Stress and Dislocation Structure of $MoSi_2$ and $(Mo,Cr)Si_2$ Single Crystals*", de Y. Umakoshi et al., Conf. Proceed. "*High Temperature Aluminides and Intermetallics*". The Mineral, Metals & Materials Society 1990, se estudia la adición de Cr a monocristales de $MoSi_2$. Se investiga completamente una aleación ($Mo_{0,97}, Cr_{0,03}$). Se demuestra una mejora en la ductilidad; sin embargo, se dice que el efecto es pequeño. Se ha indicado que el Cr es soluble en $MoSi_2$ hasta 0,08 en % ($(Mo_{0,92}, Cr_{0,08})Si_2$). In "*Low temperature oxidation of Cr-alloyed $MoSi_2$* " de E. Strom et al., Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2007: 17(6) 1282-1286, las propiedades de oxidación de las aleaciones ($Mo_{0,90}, Cr_{0,10}$)Si y ($Mo_{0,85}, Cr_{0,15}$)Si fueron estudiadas a bajas temperaturas, es decir, por debajo de 450°C. El fin de la investigación, que se refleja en la selección del intervalo de temperaturas, es el control de plagas. Debe advertirse que el Cr es normalmente considerado como un aditivo problemático para aplicaciones a altas temperaturas (por encima de 1100°C) debido a la vaporización, especialmente en presencia de incluso concentraciones muy bajas de humedad.

30 Aunque se ha informado de interesantes resultados, puede cuestionarse si los nuevos materiales son adecuados para la producción y/o el uso industrial. Por ejemplo: los materiales compuestos que comprenden whiskers son caros; la estabilidad y/o la reproducibilidad a largo plazo ha sido un problema en muchos casos. De hecho, la mayor parte de materiales compuestos no han mostrado en la práctica mejores propiedades que los materiales de siliciuro de molibdeno monolíticos comercialmente disponibles, tales como KANTHAL SUPERTM.

Sumario de la invención

35 El problema objetivo es proporcionar un material basado en siliciuro de molibdeno que combine una oxidación y resistencia a la a la corrosión a altas temperaturas con buenas propiedades mecánicas tanto a altas temperaturas como a temperatura ambiente. Además, el material necesita ser producido a un coste razonable, es decir, tanto el coste de los componentes así como el coste de producción deben ser comparables al asociado con los productos hoy comercialmente disponibles.

40 El problema se resuelve mediante el material compuesto según la reivindicación 1 y mediante el elemento de calentamiento según la reivindicación 6.

5 La presente invención proporciona un material compuesto basado en un disiliciuro que comprende molibdeno y dióxido de zirconio, ZrO_2 . El material compuesto comprende ZrO_2 al 10-20% en volumen equilibrado con $(Mo_{1-x}Cr_x)Si_2$. En el disiliciuro $(Mo_{1-x}Cr_x)Si_2$, una porción x del molibdeno está sustituida por cromo, Cr, en el intervalo $0,08 < x \leq 0,15$, preferiblemente $0,10 < x \leq 0,12$. Opcionalmente, el material compuesto puede comprender wolframio, W, y/o renio, Re.

10 El elemento de calentamiento según la invención comprende al menos una parte que se fabrica del material compuesto de la invención. El elemento de calentamiento puede producirse fácilmente en varias formas y tamaños y reemplazar ventajosamente elementos de calentamiento existentes. Las aplicaciones adecuadas incluyen, pero no se limitan a, estructuras de calentamiento para calentar por encima de $900^\circ C$.

10 Gracias al material compuesto de la invención se proporciona un material para aplicaciones a altas temperaturas con alta resistencia a la oxidación y a la corrosión así como buenas y reproducibles. El material compuesto tiene la ventaja adicional de que durante su producción pueden usarse pequeñas partículas.

15 En las reivindicaciones dependientes se definen realizaciones de la invención. Otros objetos, ventajas y nuevas características de la invención llegarán a ser evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención cuando se considera en unión con los dibujos y reivindicaciones que la acompañan.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describirá en detalle con referencia a las figuras, en las que las Figuras 1a-b son gráficos que ilustran la ganancia de peso en función del tiempo de exposición a $1400^\circ C$.

Descripción detallada de la invención

20 El material según la presente invención es un material compuesto de disiliciuro de molibdeno, $MoSi_2$, y dióxido de zirconio, ZrO_2 , donde una porción del molibdeno está sustituida por cromo, Cr. El material compuesto comprende ZrO_2 al 10-20% en volumen equilibrado con $(Mo_{1-x}Cr_x)Si_2$. El intervalo de Cr debe ser $0,08 < x \leq 0,15$, preferiblemente $0,10 < x \leq 0,12$. Debe advertirse que el intervalo de Cr que se encuentra mejora las propiedades de resistencia a la oxidación así como las propiedades mecánicas del material compuesto está por encima de $x = 0,08$, que se cree es la máxima cantidad de Cr que es soluble en $MoSi_2$.

25 El material compuesto según la presente invención puede producirse con métodos y combinaciones bien conocidas en la técnica de la tecnología de polvos que, por ejemplo, se describe en el documento US 6.482.759. El método de producción comprende las etapas de mezclado de los constituyentes, formación de un cuerpo verde y sinterización. La reproducibilidad con respecto a las propiedades mecánicas hace posible el uso de la sinterización sin presión.

30 Alternativamente, también puede usarse el método de Prensado Isostático en Caliente, HIP.

Se prepararon varias muestras con contenido variable de Cr y ZrO_2 y se compararon con muestras de referencia que no contenían nada de Cr, sino ZrO_2 , y con muestras de referencia de $MoSi_2$ puro. La tabla 1 resume las muestras usadas en la investigación.

Tabla 1: Muestras investigadas

Material	Denotación en la Fig. 1a.	Denotación en la Fig. 1b.
$MoSi_2$	■	
$MoSi_2 + ZrO_2$ 15%		○ y ●
$Mo_{0,92}Cr_{0,08}Si_2$	□	
$Mo_{0,90}Cr_{0,10}Si_2$	+	
$Mo_{0,88}Cr_{0,12}Si_2$	x	
$Mo_{0,85}Cr_{0,15}Si_2$	o	
$Mo_{0,92}Cr_{0,08}Si_2 + ZrO_2$ 15%		+
$Mo_{0,90}Cr_{0,10}Si_2 + ZrO_2$ 15%		■ y □
$Mo_{0,88}Cr_{0,12}Si_2 + ZrO_2$ 15%		▲ y Δ

35 El sorprendente y positivo efecto de sustituir con Cr en las cantidades según la presente invención con respecto a las propiedades de oxidación se ilustra en la tabla 2, en la que se da el espesor de óxido después de 100 h de exposición a $1400^\circ C$, y en las gráficas de las Figs. 1a-b, donde se representa la ganancia en peso en función del

tiempo de exposición a 1400°C. La gráfica de la Fig. 1a ilustra el comportamiento parabólico de oxidación preferido de MoSi₂ puro (■). La sustitución con Cr parece tener un efecto deteriorador sustancial sobre la oxidación (Mo_{0,92}Cr_{0,08}Si₂: □, Mo_{0,90}Cr_{0,10}Si₂: +, Mo_{0,88}Cr_{0,12}Si₂: x, Mo_{0,85}Cr_{0,15}Si₂: o). En el gráfico de la Fig. 1b puede verse que el material compuesto MoSi₂ + ZrO₂ 15% (o y ●) tiene un comportamiento de oxidación menos favorable, mientras que si Mo es sustituido con Cr en las cantidades según la presente invención en combinación con 15% de ZrO₂, se vuelve a ganar un comportamiento de oxidación similar al de MoSi₂ (Mo_{0,92}Cr_{0,08}Si₂ + ZrO₂ 15%: +, Mo_{0,90}Cr_{0,10}Si₂ + ZrO₂ 15%: ■ y □, Mo_{0,88}Cr_{0,12}Si₂ + ZrO₂ 15%: ▲ y Δ). El espesor de la capa de óxido así como la calidad de la capa de óxido se investigó con SEM. (Mo_{0,90}Cr_{0,10})Si₂ exhibe una capa de óxido fina y uniforme. Concentraciones de Cr bajas o nada de Cr dan lugar a una comparablemente alta velocidad de oxidación para el material compuesto MoSi₂-ZrO₂. Concentraciones de Cr mayores, x > 0,15 conducen a una reducción gradual de los efectos positivos, es decir, la velocidad de oxidación aumenta y se espera un riesgo creciente de descamación. El efecto de sustituir Mo por Cr en el intervalo 0,08-0,15, y en particular 0,10-0,12 es claramente visible en la Fig. 1a-b. Las muestras que contienen Cr, pero no el material compuesto MoSi₂-ZrO₂, exhiben un comportamiento indeseado con una pérdida de peso con el tiempo continua y creciente. Por otra parte, el material compuesto MoSi₂-ZrO₂ exhibe el comportamiento de oxidación esperado. Las muestras basadas en el material compuesto MoSi₂-ZrO₂ y con Cr sustituyendo al Mo en el intervalo según la presente invención exhiben curvas de oxidación parabólicas de buen comportamiento similar a la muestra de referencia de MoSi₂ puro. Así, se demuestra que para conseguir los efectos positivos sobre las propiedades de oxidación, se requiere tanto un material compuesto MoSi₂-ZrO₂ como la sustitución con Cr.

Tabla 2: Espesor de óxido después de 100 h de exposición en aire a 1400°C

Material	Espesor de óxido [μm]
MoSi ₂	25
MoSi ₂ + ZrO ₂ 15%	110
Mo _{0,90} Cr _{0,10} Si ₂ + ZrO ₂ 15%	12
Mo _{0,85} Cr _{0,15} Si ₂ + ZrO ₂ 15%	25-35

Para ilustrar las propiedades mecánicas se miden la dureza y la tenacidad de fractura por métodos convencionales, y los resultados se presentan en la tabla 3. El material compuesto según la invención tiene una alta reproducibilidad con respecto a la tenacidad de fractura. Esto es de mucha importancia en la producción del material ya que pueden usarse partículas más pequeñas sin una reducción de las propiedades mecánicas. Esto indica que puede usarse la sinterización sin presión y que a pesar de ello puede alcanzarse la densidad completa. El efecto puede probablemente describirse con la reducción de la formación de ZrSiO₄ en los límites de los granos. Como puede verse en la tabla 4, el efecto persiste también después del tratamiento térmico, 100 h a 1400°C. Esto contrasta con otros materiales tales como Si₃N₄, que exhiben una reducción significativa de la tenacidad de fractura.

Tabla 3: Dureza y tenacidad de fractura

Material	HV ₁₀ (GPa)	Kc (MPa.m ^{1/2})
MoSi ₂	9,5 ± 0,2	3,0 ± 0,3
MoSi ₂ + ZrO ₂ 15%	8,3 ± 0,2	5,5 ± 0,7
Mo _{0,97} Cr _{0,03} Si ₂ + ZrO ₂ 15%	8,1 ± 0,2	3,1 ± 0,2
Mo _{0,90} Cr _{0,10} Si ₂ + ZrO ₂ 15%	7,3 ± 0,2	6,4 ± 0,7
Mo _{0,85} Cr _{0,15} Si ₂ + ZrO ₂ 15%	6,1 ± 0,1	5,2 ± 0,5

Tabla 4: Dureza y tenacidad de fractura después de 100 h de exposición en aire a 1400°C

Material	HV ₁₀ (GPa)	K _c (MPa.m ^{1/2})
Si ₃ N ₄ antes de la oxidación	13,5 ± 0,5	4,7 ± 0,3
Si ₃ N ₄ después de la oxidación	13,2 ± 0,9	4,0 ± 0,3
Mo _{0,90} Cr _{0,10} Si ₂ + ZrO ₂ 15% antes de la oxidación	6,2 ± 0,1	5,2 ± 0,5
Mo _{0,90} Cr _{0,10} Si ₂ + ZrO ₂ 15% después de la oxidación	6,0 ± 0,3	5,6 ± 0,7
Mo _{0,85} Cr _{0,15} Si ₂ + ZrO ₂ 15% antes de la oxidación	6,0 ± 0,2	5,3 ± 0,7
Mo _{0,85} Cr _{0,15} Si ₂ + ZrO ₂ 15% después de la oxidación	5,8 ± 0,3	4,2 ± 0,6

- 5 En el documento US 6.482.759 se describe que una adición de SiC al material compuesto MoSi₂-ZrO₂ da una mejor resistencia a la ruptura a altas temperaturas. Según una realización de la presente invención se añade SiC al material compuesto (Mo_{1-x}Cr_x)Si₂-ZrO₂. Preferiblemente, el material compuesto según una realización de la presente invención comprende SiC al 3-10% en volumen. El SiC puede añadirse como un polvo antes de sinterizar. Alternativamente, se añade polvo de C y se forma SiC durante el proceso de sinterización. El material compuesto según la presente invención puede adicionalmente comprender wolframio, W, y/o renio, Re, como sustituyentes adicionales al Mo. Tales adiciones pueden aumentar más las propiedades mecánicas y/o de oxidación.
- 10 En la producción del material compuesto puede usarse tanto ZrO₂ estabilizado como no estabilizado. Como se trata en el documento US 6.482.759, el ZrO₂ no estabilizado o al menos con una porción no estabilizada aumenta la tenacidad alrededor de temperatura ambiente. Por consiguiente, en la producción del material compuesto según la invención se prefiere usar al menos una porción de ZrO₂ no estabilizado.
- 15 El material compuesto según la invención se utiliza ventajosamente como el material de calentamiento en elementos calefactores. Un elemento de calentamiento según la invención comprende al menos una parte que se forma a partir del material compuesto según la invención. Un elemento de calentamiento típico es un elemento en forma de U de dos mangos, con una zona de calentamiento del material de calentamiento de un diámetro soldada a terminales de otro diámetro.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto que comprende disiliciuro de molibdeno y dióxido de zirconio, caracterizado porque una porción del molibdeno está sustituida por cromo según $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2$, donde $0,08 < x \leq 0,15$, y el material compuesto comprende ZrO_2 al 10-20% en volumen con el resto hasta 100% de $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2$.
- 5 2. El material compuesto según la reivindicación 1, donde x está en el intervalo $0,10 < x \leq 0,12$.
3. El material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el material compuesto comprende además SiC al 3-10% en volumen.
4. El material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde en la producción del material compuesto se utilizó ZrO_2 no estabilizado.
- 10 5. El material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el molibdeno en el disiliciuro de molibdeno está parcialmente sustituido con wolframio y/o Re.
6. Elemento calentador, caracterizado porque al menos una parte del elemento de calentamiento comprende el material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-5.

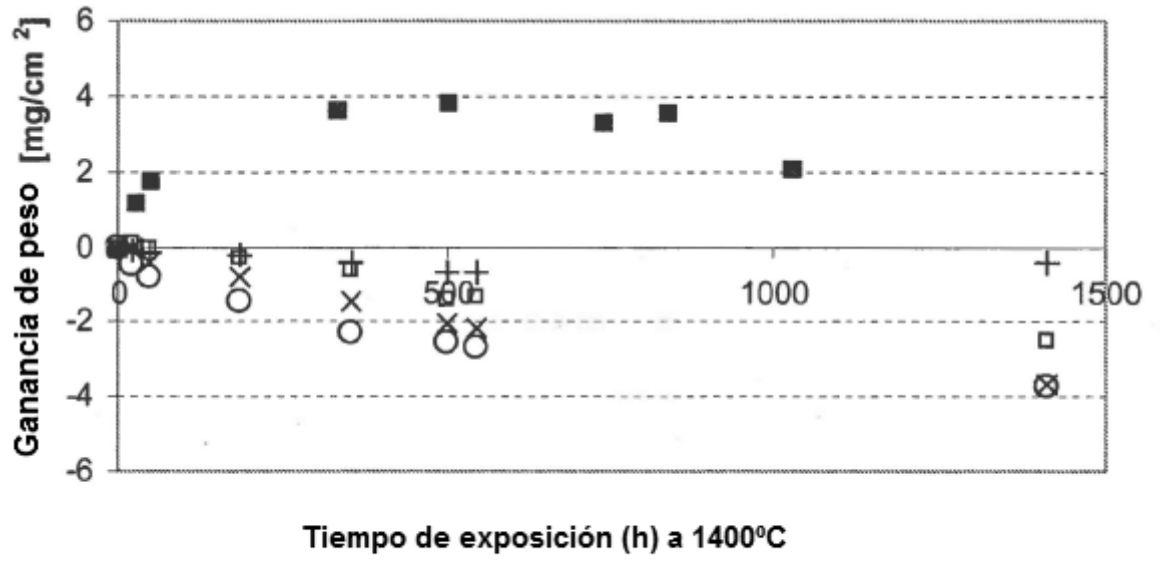


Figura 1a

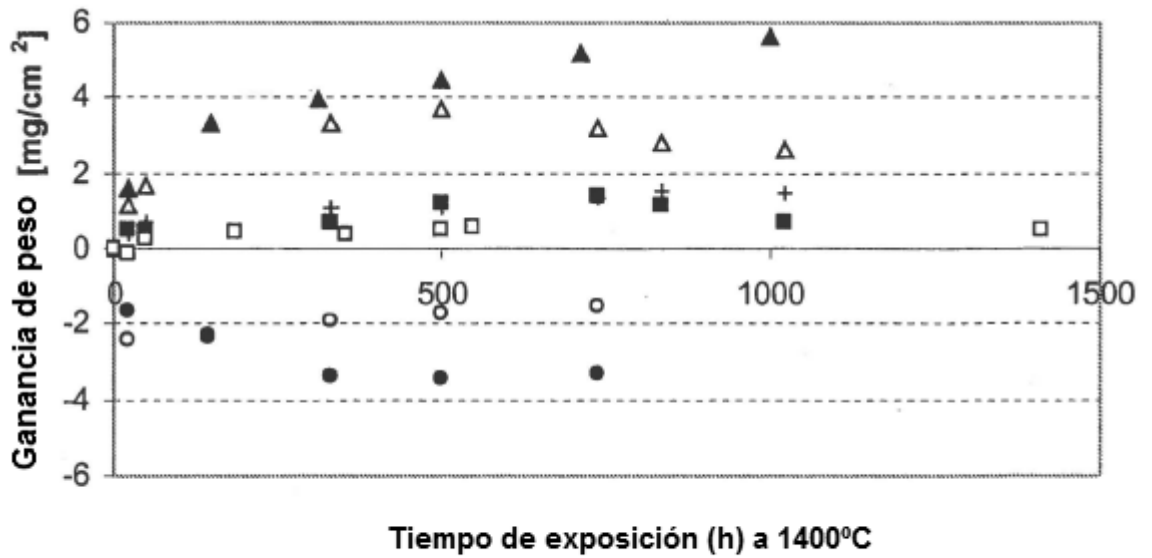


Figura 1b