

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 584**

51 Int. Cl.:

C22C 38/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2004** **E 04718262 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013** **EP 1601804**

54 Título: **Uso de una aleación de hierro-cromo-aluminio**

30 Prioridad:

11.03.2003 DE 10310865

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

04.03.2014

73 Titular/es:

**OUTOKUMPU VDM GMBH (100.0%)
Plettenberger Strasse 2
58791 Werdohl, DE**

72 Inventor/es:

**HATTENDORF, HEIKE;
KOLB-TELIEPS, ANGELIKA y
HOJDA, RALF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 445 584 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

La invención se refiere al uso de una aleación de hierro-cromo-aluminio con una buena resistencia a la oxidación.

Aunque actualmente el catalizador en el motor de cuatro tiempos es la regla general, el desarrollo de catalizadores para motores diésel y de dos tiempos se encuentra aún en una fase inicial. En el motor de cuatro tiempos se usan aleaciones que son similares a las descritas en el documento EP-A 0387 670: con (en % en masa) el 20- 25 % de Cr, el 5-8 % de Al, como máximo el 0,01 % de P, como máximo el 0,01 % de Mg, como máximo el 0,5 % de Mn, como máximo el 0,005 % de S, siendo el resto hierro e impurezas no evitables, así como, dado el caso, elementos de aleación tales como el 0,03-0,08 % de Y, el 0,004-0,008 % de N, el 0,02-0,04 % de C, el 0,035-0,07 % de Ti, el 0,035-0,07 % de Zr. Debido a que la fabricación mediante procedimientos tradicionales, es decir, fundición convencional de la aleación y el conformado en caliente o en frío subsiguiente, en el caso de contenidos de aluminio inferiores al 6 % en masa es muy difícil y con contenidos de aluminio superiores en a escala técnica ya no se puede controlar, se han desarrollado procedimientos de fabricación alternativos.

Así, el documento US-PS 5.366.139, por ejemplo, describe un procedimiento en el que se producen láminas de aleaciones de hierro-cromo-aluminio recubriendo un hierro-cromo-acero adecuado mediante plaqueado por laminación con aluminio o una aleación de aluminio por ambos lados. Este material compuesto se lamina en frío exclusivamente y finalmente se somete a recocido por difusión de modo que se genere una estructura homogénea.

El documento US 4.414.023 divulga una aleación de Fe-Cr-Al con la composición siguiente: del 3,0 al 8,0 % de Al, del 8,0 al 25,0 % de Cr, de al menos el 0,002 al 0,05 % de un elemento del grupo de Ce, La, Nd, Pr, tierras raras, como máximo el 0,006 %, como máximo el 4,0 % de Si, del 0,06 al 1,0 % de Mn, y las impurezas habituales debidas a la fabricación. Esta aleación puede usarse en forma de láminas o alambres como material de catalizador o como conductor del calor o elemento de resistencia eléctrica.

En el documento WO 01/54899 A1 se describe una aleación de Fe-Cr-Al con la composición siguiente: del 2 al 6 % de Al, del 16 al 25 % de Cr, del 0,1 al 3 % de Si, como máximo el 0,5 % de Mn, del 0,01 al 0,3 % de Zr y/o del 0,01 al 0,1 % de metales de tierras raras y/o Y, Hf, Ti, como máximo el 0,01 % de Mg, como máximo el 0,1 % de Ca, siendo el resto Fe e impurezas habituales. Estas aleaciones pueden usarse en forma de laminas como cuerpos de soporte para catalizadores de vehículos o como elemento de calentamiento para placas calentadoras.

Otro modo en el que se aplica el recubrimiento mediante aluminación en baño caliente, se describe en el documento DE-A 198 34 552. Esta última lamina tiene la composición química siguiente (todos los datos en % en masa): el 18-25 % de Cr, el 4-10 % de Al, el 0,03-0,08 % de Y, como máximo el 0,01 % de Ti, el 0,01-0,05 % de Zr, el 0,01-0,05 % de Hf, el 0,5-1,5 % de Si, siendo el resto hierro e impurezas debidas al procedimiento. Hasta la fecha se han usado láminas fabricadas a partir de esta aleación en motores de combustión de cuatro tiempos.

Ahora, la invención se basa en proporcionar una aleación para usos en el intervalo de temperatura de 250 °C a 1000 °C con una resistencia a la oxidación suficiente, que también pueda producirse bien a escala técnica.

Este objetivo se logra mediante el uso de una aleación de hierro-cromo-aluminio con una buena resistencia a la oxidación en la que los productos semiacabados se producen después de fundir la aleación mediante colada en lingotes o en continuo o colada en tiras, así como conformación en caliente y en frío con recocido(s) intermedio(s) necesario(s), en caso de necesidad, con (en % en masa) del 2,5 al 4,5 % de Al, del 14 al 19 % de Cr y del 0,05 a como máximo del 0,6 % de Si, así como adiciones de > 0,01 al 0,1 % de Y y de > 0,01 al 0,1 % de Hf y de > 0,01 al 0,2 % de Zr, así como impurezas debidas a la producción, para componentes de vehículos diésel y dispositivos de dos tiempos, en particular motores diésel y de dos tiempos que pueden usarse exclusivamente en el intervalo de temperatura de 250 °C a 1000 °C.

Sorprendentemente se ha demostrado que el caso de motores diésel y de dos tiempos, no son necesarios contenidos de aluminio superiores al 5 %. El 2,5-5,0 % en masa es suficiente para garantizar en el intervalo de temperatura de interés del presente documento de 250 °C a 1000 °C una resistencia a la oxidación suficiente, tal como se muestra en los ejemplos representados. A este respecto son imprescindibles las adiciones de elementos reactivos para garantizar la resistencia a la oxidación. Se han conseguido excelentes resultados con el 0,01 - 0,1 % de Y y/o el 0,01 - 0,1 % de Hf, no debiendo superar la suma de estos dos elementos el 0,15 % en masa en caso de presencia de ambos elementos, ya que entonces el efecto positivo de la resistencia a la oxidación se invierte. Pero también mediante adiciones de otros elementos reactivos con afinidad por el oxígeno, tales como, por ejemplo, Zr, MM de Ce (metal mixto de cerio) y La pueden lograrse efectos positivos con respecto a la resistencia a la oxidación de la aleación.

Un procedimiento posible de preparación de productos semiacabados a partir de esta aleación se caracteriza porque los productos semiacabados se producen después de fundir la aleación mediante colada en lingotes o en continuo, así como conformado en caliente o en frío con recocido(s) intermedio(s) necesario(s), en caso de necesidad.

Es posible, de forma no problemática, la fabricación de una lámina con 50 μm o incluso 20 μm de espesor en el caso de esta composición de un modo convencional. Los desbastes pueden producirse de modo particularmente económico incluso durante el proceso de colada en continuo, que está asociado en el caso de contenidos altos de aluminio generalmente con pérdidas elevadas.

5 Las aplicaciones preferentes de la aleación son:

- componentes en sistemas de gases de escape de motores diésel marinos motores diésel y de dos tiempos de un vehículo de motor (turismo o camión) o una motocicleta;
- láminas de soporte en catalizadores de gases de escape de motores de dos tiempos y diésel;
- elementos estructurales en bujías de precalentamiento de motores diésel.

10 - géneros de punto de alambre y plastificaciones para sistemas de purificación de gases de escape de, por ejemplo, motocicletas, desbrozadoras, cortacéspedes y sierras a motor.

- elementos estructurales para sistemas de purificación de gases de escape de celdas de combustible.

- alambres de pulverización para recubrimientos de superficie de elementos estructurales usados en sistemas de gases de escape de sistemas diésel y de dos tiempos.

15 - conductores de calor o materiales de resistencia para el precalentamiento eléctrico de sistemas de purificación de gases de escape en sistemas diésel y de dos tiempos.

El objetivo de la invención se explicará con más detalle mediante los ejemplos siguientes.

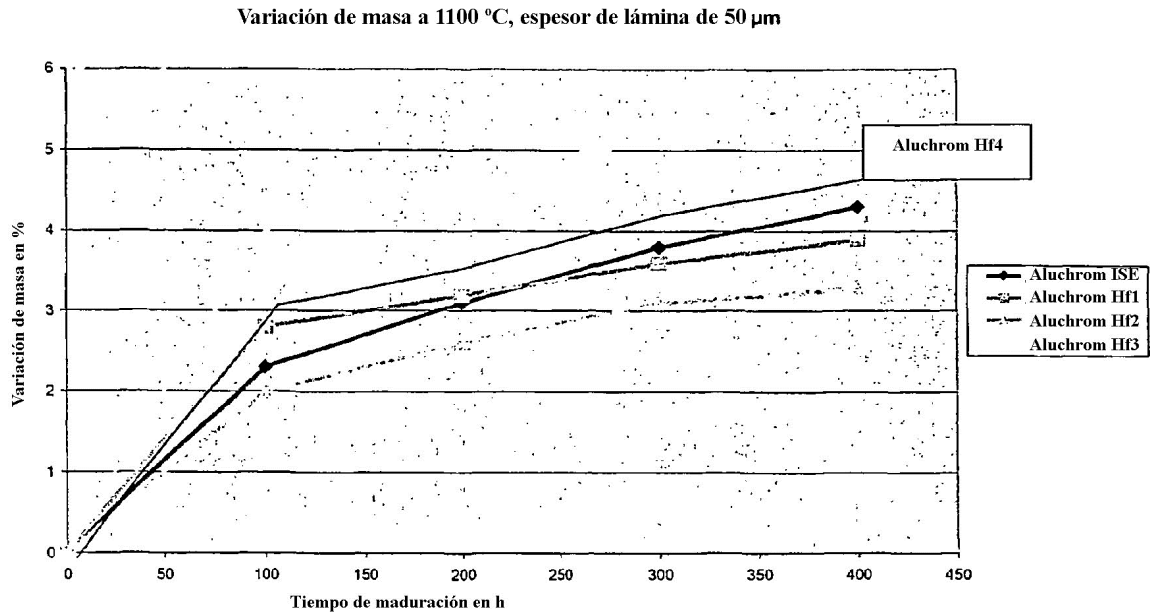
(Los ejemplos Aluchrom ISE, Hf3 y Hf4 representan aleaciones comparativas y los ejemplos Aluchrom Hf1 y Hf2 representan el uso del objetivo de la invención)

20 Composiciones químicas

Elemento % en masa	Aluchrom ISE	Aluchrom Hf 1	Aluchrom Hf 2	Aluchrom Hf 3	Aluchrom Hf4
Cr	20,45	17,25	18,20	21,05	20,15
Ni	0,19	0,14	0,16	0,17	0,16
Mn	0,25	0,28	0,15	0,11	0,21
Si	0,43	0,54	0,29	0,30	0,22
Ti	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Cu	0,03	0,05	0,02	0,03	0,07
S	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
P	0,011	0,009	0,013	0,009	0,012
Al	5,27	2,78	3,30	5,36	5,70
Mg	0,008	0,004	0,009	0,009	0,009
Zr	0,003	0,05	0,01	0,02	0,05
V	0,04	0,05	0,03	0,04	0,03
C	0,006	0,032	0,023	0,051	0,023
N	0,004	0,005	0,004	0,002	0,005
Hf	---	0,04	0,05	0,03	0,05
Y	---	0,03	0,05	<0,01	0,06
MM de Ce (Ce, La, Nd)	0,015	---	---	---	---

Los ejemplos basados en el uso del objeto de la invención se fundieron en el horno de arco eléctrico, se colaron como colada en continuo o en lingotes, se laminaron en caliente hasta un espesor de aproximadamente 3 mm y se laminaron en frío a un espesor final de 0,02 a 0,05 mm en una disposición de 20 rodillos.

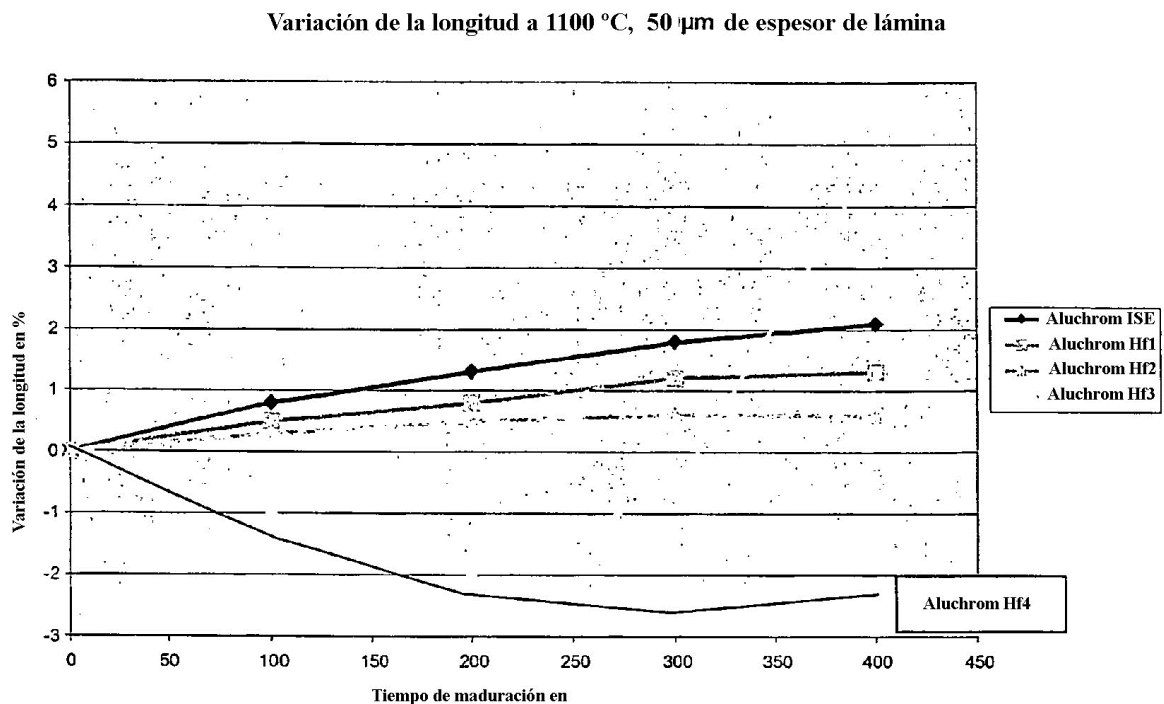
25 **Ensayo de oxidación**



Tal como muestran los ejemplos indicados, además del contenido de Al, es sobre todo la coordinación exacta de los elementos reactivos con afinidad por el oxígeno de una importancia capital, por lo que las aleaciones según la invención Aluchrom Hf1 y Aluchrom Hf2 muestran, por ejemplo, a pesar de un contenido en Al comparativamente reducido de aproximadamente el 3 %, una resistencia a la oxidación muy buena, que es similar a las aleaciones comparativas Aluchrom ISE y Aluchrom Hf4. Por el contrario, el Aluchrom Hf3, a pesar de un contenido en Al alto del 5,36 % presenta peores valores, lo que puede deberse a su reducido contenido en Y. A este respecto, por lo tanto, las adiciones de Y o de MM de Ce proporcionan una mejora clara de la resistencia a la oxidación. (véase como comparación Aluchrom ISE y Aluchrom Hf4).

- 5
 - 10
- Otro aspecto importante para la construcción de soportes de catalizadores metálicos para motores diésel y de dos tiempos lo representa la resistencia a la deformación de la lámina con el transcurso del tiempo. Como característica correspondiente se considera la variación de la longitud, que no debería sobrepasar una proporción del 4 % en la medida de lo posible.

Estabilidad de forma



- 5 También aquí se muestra que las aleaciones según la invención Aluchrom Hf1 y Aluchrom Hf2 con un contenido en Al de aproximadamente el 3 % logran una estabilidad de forma $< 4\%$, igual que las aleaciones comparativas Aluchrom ISE y Aluchrom Hf4, que tienen un contenido en Al $> 5\%$. Tampoco en este caso cumplen con las exigencias las aleaciones comparativas Aluchrom Hf3 a pesar de un contenido en Al comparativamente alto del 5,36 %, pero un contenido en Y reducido, debido a que la variación de la longitud después de 400 h de aproximadamente el 5 % es claramente demasiado elevada.
- 10 Con ello, se demuestra de forma sorprendente que en el caso de una coordinación de elementos reactivos con afinidad por el oxígeno con un contenido en Al claramente inferior al 5 % puede lograrse la resistencia a la deformación necesaria para la construcción de catalizadores metálicos.
- También se logra con ello una producción económica, debido al contenido comparativamente reducido de Al, mediante colada en lingotes, en continuo o también en tiras, manteniendo los parámetros específicos de uso.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una aleación de hierro-cromo-aluminio con una buena resistencia a la oxidación en el que los productos semiacabados se producen después de fundir la aleación mediante colada en lingotes o en continuo o colada en tiras, así como conformación en caliente y en frío con recocido(s) intermedio(s) necesario(s) en caso de necesidad, con (en % en masa) del 2,5 al 4,5 % de Al, del 14 al 19 % de Cr y del 0,05 a como máximo del 0,6 % de Si, así como adiciones de > 0,01 al 0,1 % de Y y de > 0,01 al 0,1 % de Hf y de > 0,01 al 0,2 % de Zr, en caso de necesidad como máximo el 0,06 % de C, como máximo el 0,6 % de Si, como máximo el 0,6 % de Mn, como máximo el 0,04 % de P, como máximo el 0,01 % de S, como máximo el 0,02 % de N, como máximo el 0,1 % de Ti y en total como máximo el 0,5 % de Nb, Mo, Cu y/o W, así como impurezas asociadas a la producción, para componentes de vehículos diésel y dispositivos de dos tiempos, en particular motores diésel y de dos tiempos que pueden usarse exclusivamente en el intervalo de temperatura de 250 °C a 1000 °C.
2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la aleación se puede usar como lámina de soporte en catalizadores metálicos de gases de escape.
3. Uso según la reivindicación 1 o 2 como componente de sistemas de purificación de gases de escape, en los que el sustrato se fabrica a partir de alambre.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 como elemento estructural en bujías de precalentamiento de motores diésel.
5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4 como alambre de pulverización para recubrimientos de superficie de elementos estructurales usados en sistemas de gases de escape de motores diésel o de dos tiempos .
6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5 como conductor del calor o material de resistencia para el precalentamiento eléctrico de sistemas de purificación de gases de escape de motores diésel o de dos tiempos.
7. Uso de una aleación según una de las reivindicaciones 1 a 6 como elemento estructural en sistemas de purificación de gases de escape de celdas de combustible.
8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los elementos estructurales producidos a partir de la aleación después de un recocido a 1100 °C durante 400 h con un espesor de metal de 50 µm presentan una variación de la longitud < 4 %.