

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 475**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2008** **E 08169017 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014** **EP 2072627**

54 Título: **Aleación soldable de níquel-hierro-cromo-aluminio resistente a la oxidación**

30 Prioridad:

12.12.2007 US 1528

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

05.06.2014

73 Titular/es:

**HAYNES INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
1020 WEST PARK AVENUE
KOKOMO, INDIANA 46904-9013, US**

72 Inventor/es:

**KLARSTROM, DWAIN E. L.;
MATTHEWS, STEVEN J. y
ISHWAR, VENKAT R.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 465 475 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

Aleación soldable de níquel-hierro-cromo-aluminio resistente a la oxidación

Campo de la invención

5 La invención se refiere a aleaciones resistentes a la corrosión a base de níquel que contienen aluminio, cromo y hierro.

Antecedentes de la invención

10 Existen muchas aleaciones a base de níquel resistentes a la corrosión que contienen cromo y otros elementos seleccionados para proporcionar resistencia a la corrosión, en particular, a ambientes corrosivos. Estas aleaciones también contienen elementos seleccionados para proporcionar propiedades mecánicas deseadas, tales como resistencia a la tracción y ductilidad. Muchas de estas aleaciones se comportan bien en algunos ambientes y mal en otros ambientes corrosivos. Algunas aleaciones que tienen excelente resistencia a la corrosión son difíciles de formar o de soldar. En consecuencia, la técnica ha intentado continuamente de desarrollar aleaciones que tienen una combinación de resistencia a la corrosión y facilidad de ser trabajadas lo que permite que la aleación forme fácilmente en recipientes, tuberías y otros componentes que tienen una larga vida útil.

15 La patente británica No. 1.512.984 divulga una aleación a base de níquel con un contenido nominal de 8 - 25% de cromo, 2,5 - 8% de aluminio y hasta 0,04% de itrio que se elabora por refundición de un electrodo de electroescoria que debe contener más de 0,02% de itrio. La patente de los Estados Unidos No. 4.671.931 enseña el uso de 4 a 6 por ciento de aluminio en una aleación de níquel-cromo-aluminio para lograr una resistencia extraordinaria a la oxidación mediante la formación de una incrustación protectora rica en alúmina. La resistencia a la oxidación también se mejora mediante la adición de itrio a la aleación. El contenido de hierro se limita a 8% como máximo. Un alto contenido de aluminio da como resultado la precipitación de Ni_3Al , precipitados gamma prima que ofrecen una buena resistencia a altas temperaturas, especialmente alrededor de 760 °C (1.400 °F). La Patente de los Estados Unidos No. 4.460.542 describe una aleación a base de níquel libre de itrio que contiene 14 - 18% de cromo, 1,5 - 8% de hierro, 0,005 - 0,2% de circonio, 4,1 - 6% de aluminio y muy poco itrio no superior al 0,04%, con excelente resistencia a la oxidación. Una aleación dentro del alcance de esta patente ha sido comercializado como una aleación HAYNES® 214®. Esta aleación contiene 14 - 18% de cromo, 4,5% de aluminio, 3% de hierro, 0,04% de carbono, 0,03% de circonio, 0,01% de itrio, 0,004% de boro y el resto níquel. Yoshitaka et al. en la patente japonesa No. 06271993 describe una aleación de base de hierro que contiene 20 - 60% de níquel, 15 -35% de cromo y 2,5 - 6,0% de aluminio, que requiere menos de 0,15% de silicio y menos de 0,2% de titanio.

30 La patente europea No. 549 286 divulga una aleación de níquel-hierro-cromo en la que debe haber 0,045 - 0,3% de itrio. Los altos niveles de itrio requeridos no sólo hacen la aleación costosa, sino también pueden hacer que no pueda ser fabricada la aleación de manera forjada debido a la formación de compuestos de níquel-itrio que promueven la formación de grietas durante las operaciones de forjado en caliente.

35 La patente de los Estados Unidos No. 5.660.938 divulga una aleación de base de hierro con 30 - 49% de níquel, 13 - 18% de cromo, 1,6 - 3,0% de aluminio y 1,5 - 8% de uno o más elementos de los Grupos IVa y Va. Esta aleación contiene insuficiente aluminio y cromo para garantizar que se forme una película protectora de óxido de aluminio durante la exposición a condiciones de oxidación a alta temperatura. Además, los elementos de los Grupos IVa y Va pueden promover la formación de gamma prima que reduce la ductilidad a alta temperatura. Elementos tales como el circonio también pueden promover una severa formación de fisuras en caliente de las soldaduras durante la solidificación.

40 La patente de los Estados Unidos No. 5.980.821 divulga una aleación que contiene sólo 8 - 11% de hierro y 1,8 - 2,4% de aluminio y requiere 0,01 - 0,15% de itrio y 0,01 - 0,20% de circonio.

45 Desafortunadamente, las aleaciones divulgadas en las patentes antes mencionadas experimentan una cantidad de problemas de conformación y de soldadura provocados por la presencia de aluminio particularmente cuando está presente como un 4 a 6 por ciento de la aleación. La precipitación de la fase gamma prima Ni_3Al , puede ocurrir rápidamente en estas aleaciones durante el enfriamiento de la operación final de recocido, lo que resulta en límites elásticos relativamente altos a temperatura ambiente con una correspondiente ductilidad baja incluso en condición de recocido. Esto hace que la flexión y la conformación sean más difíciles en comparación con aleaciones a base de níquel reforzadas en solución sólida. El alto contenido de aluminio también contribuye a problemas de agrietamiento por envejecimiento mecánico durante la soldadura y el tratamiento térmico posterior a la soldadura. Estas aleaciones también son propensas a la formación de grietas de solidificación durante la soldadura, y, de hecho, se requiere un metal de relleno químicamente modificado para soldar la aleación comercial, conocido como aleación HAYNES® 214®. Estos problemas han obstaculizado el desarrollo de productos tubulares soldados y han restringido el crecimiento del mercado de esta aleación.

Resumen de esta invención

La aleación de la presente invención supera estos problemas al reducir el impacto negativo de la gama prima sobre la ductilidad a alta temperatura a través de grandes adiciones de hierro en el rango de 25 a 32% y la reducción de los niveles de titanio + aluminio al rango 3,4 - 4,2%. Además, no se requieren adiciones de itrio y pueden ser sustituidas por adiciones de metales mixtos.

Se superan las desventajas de las aleaciones de Ni-Cr-Al-Y descritas en la sección de antecedentes mediante la modificación de las composiciones de la técnica anterior para desplazar de níquel con un nivel mucho más alto de hierro. Además, se reduce el nivel de aluminio, preferiblemente hasta aproximadamente el 3,8% desde la cantidad típica actual del 4,5% de la aleación 214. Esta disminución reduce la fracción del volumen de gamma prima que podría precipitar en la aleación y mejora la resistencia de la aleación al agrietamiento por envejecimiento mecánico. Esto permite una mejor capacidad de fabricación para la producción de productos tubulares así como una mejor capacidad de fabricación de soldadura para los usuarios finales. También se incrementó el nivel de cromo de la aleación hasta aproximadamente 18 a 25% para garantizar una adecuada resistencia a la oxidación con el nivel reducido de aluminio. También se añaden pequeñas cantidades de silicio y de manganeso para mejorar la resistencia a la oxidación.

Se proporciona una aleación a base de níquel que contiene 25 a 30% en peso de hierro, 18 a 25% de cromo, 3,0 a 4,5% de aluminio, 0,2 a 0,6% de titanio, 0,2 - 0,4% de silicio y 0,2 a 0,5% de manganeso. La aleación también puede contener itrio, cerio y lantano en cantidades de hasta 0,01%. El carbono puede estar presente en una cantidad de hasta 0,25%. El boro puede ser en la aleación hasta en un 0,004%, el circonio puede estar presente hasta en un 0,025%. El resto de la aleación es níquel más impurezas. Además, el contenido total de aluminio más titanio debe estar entre 3,4% y 4,2% y la relación de cromo a aluminio debe ser de aproximadamente 4,5 a 8.

Se prefiere proporcionar una composición de una aleación que contiene 26,8 a 31,8% de hierro, 18,9 a 24,3% de cromo, 3,1 a 3,9% de aluminio, 0,3 - 0,4% de titanio, 0,2 - 0,35% de silicio, 0,20 a 0,35% de manganeso, hasta 0,005% de cada uno de itrio, cerio y lantano, hasta 0,06% de carbono, menos de 0,002% de boro, menos de 0,001% de circonio y el resto de níquel más impurezas. También se prefiere que el total de aluminio más titanio esté entre 3,4% y 4,2% y que la relación de cromo con respecto a aluminio sea de 5,0 a 7,0 o más preferiblemente de 5,2 a 7,0.

Nuestra composición más preferida contiene 27,5% de hierro, 20% de cromo, 3,75% de aluminio, 0,25% de titanio, 0,05% de carbono, 0,3% de silicio, 0,3% de manganeso, cantidades traza de cerio y lantano y el resto de níquel más impurezas.

Otras composiciones preferidas y ventajas de nuestra aleación se harán evidentes a partir de la descripción de las realizaciones preferidas y los datos de los ensayos presentados en este documento.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un gráfico que muestra elongación a la tracción a 760 °C (1.400 °F) como una función del contenido de Al + Ti.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la elongación a la tracción a 760 °C (1.400 °F) como una función de la relación Cr / Al.

La Figura 3 es un gráfico que muestra la cantidad promedio de metal afectada en función de la relación Cr / Al en un ensayo en condición estática a 982 °C (1.800 °F).

La Figura 4 es un gráfico que muestra el efecto del contenido de silicio sobre la elongación a la tracción a 760 °C (1.400 °F).

Descripción de las realizaciones preferidas

Cinco hornadas de 22,7 kg (50 lb) fueron fundidas mediante VIM, nuevamente fundidas mediante ESR, forjadas y laminadas en caliente a 1177 °C (2.150 °F) hasta placas de 4,78 mm (0,188"), laminadas en frío hasta formar láminas con un espesor de 1,6 mm (0,063"), y recocida a 1.093 °C (2000 °F).

Las cinco aleaciones tenían las composiciones químicas que se muestran en la Tabla I:

Tabla I. Composición, % en peso

	Hornada A	Hornada B	Hornada C	Hornada D	Hornada E
Ni	52,39	61,44	55,84	60,07	50,00
Fe	24,63	14,00	20,04	15,19	25,05
Al	3,0	3,28	3,49	4,06	3,86
Cr	19,50	19,67	19,72	19,86	19,51
C	0,047	0,049	0,046	0,05	0,051
B	0,004	0,004	0,003	0,005	0,004
Zr	0,02	0,05	0,05	0,02	0,02
Mn	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24
Si	0,009	0,003	0,015	0,010	0,028
Y	0,001	0,008	0,005	0,007	0,006

Se evaluaron muestras de estas aleaciones y una hornada comercial de la aleación 214 usando un ensayo de oxidación estática a 982 °C (1.800 °F), y un ensayo de tracción con velocidad controlada de calentamiento (CHRT) para medir las propiedades mecánicas. El ensayo con velocidad controlada de calentamiento se usó como una herramienta para discernir la susceptibilidad de una aleación a la formación de grietas por envejecimiento mecánico. Las aleaciones que resultan en porcentaje de elongación muy bajo en el mínimo de ductilidad intermedio se consideran más propensas al agrietamiento por envejecimiento mecánico.

Los resultados de los ensayos se presentan en las Tablas II y III. Los resultados de los ensayos con las aleaciones de la A hasta la E, llevan a la conclusión de que la aleación E es el mejor ejemplo de una aleación que tiene propiedades cercanas a las deseadas. Por ejemplo, poseía 1) una resistencia a la oxidación a 982 °C (1.800 °F) igual a aleación 214, y 2) la ductilidad según CHRT a 760 °C (1.400 °F) era seis veces mayor que la aleación 214. La única deficiencia importante fue el límite elástico a 760 °C (1.400 °F) (como el medido en el ensayo CHRT). Estaba muy por debajo de la aleación 214: 304,7 MPa (44,2 ksi) vs 495,7 MPa (71,9 ksi).

Tabla II. Resultados de los ensayos de oxidación a 982°C (1.800 °F) con flujo de aire (1.008 horas)

	Hornada A	Hornada B	Hornada C	Hornada D	Hornada E	Aleación 214 como muestra de control
Pérdida de metal por/lado mm (milésimas de pulgada)	0,0015 (0,06)	0,0018 (0,07)	0,0013 (0,05)	0,0013 (0,05)	0,0010 (0,04)	0,0010 (0,04)
Penetración interna promedio, mm (milésimas de pulgada)	0,0041 (0,16)	0,0114 (0,45)	0,0084 (0,33)	0,0089 (0,35)	0,0038 (0,15)	0,0048 (0,19)
Metal afectado en promedio, mm (milésimas de pulgada)	0,0056 (0,22)	0,0132 (0,52)	0,0097 (0,38)	0,0102 (0,40)	0,0048 (0,19)	0,0058 (0,23)

Tabla III. Resultados del ensayo de tracción a través del ensayo de velocidad controlada de calentamiento (CHRT) a 760 °C (1.400 °F)

	Hornada A	Hornada B	Hornada C	Hornada D	Hornada E	Aleación 214
0,2% YS, MPa (ksi)	222,0 (32,2)	334,4 (48,5)	325,4 (47,2)	366,8 (53,2)	304,7 (44,2)	495,7 (71,9)
UTS, MPa (ksi)	226,8 (32,9)	382,7 (55,5)	353,7 (51,3)	423,3 (61,4)	337,2 (48,9)	600,5 (87,1)
elongación, %	104	35	40	23,5	49,3	7,2

5 Se fundieron y procesaron tres hornadas experimentales hasta láminas con el fin de desarrollar métodos para mejorar el límite elástico a 760 °C (1.400 °F) mediante la adición de pequeñas cantidades de elementos del Grupo Vb para refinar el tamaño de grano. Las hornadas experimentales se procesaron hasta láminas con un espesor de 3,2 mm (0,125") que fueron recocidas a 1121 °C (2.050 °F) con el fin de obtener un tamaño de grano más fino que las hornadas del Ejemplo 1. Las tres composiciones nominales de aleaciones se muestran en la Tabla IV.

Tabla IV. Composición de hornadas experimentales, % en peso

Elemento	Hornada F	Hornada G	Hornada H
Ni	45,86	45,68	45,6
Fe	29,61	30,32	29,87
Al	3,66	3,69	3,91
Cr	19,73	19,53	19,81
C	0,056	0,059	0,054
B	0,004	0,004	0,004
Zr	0,02	0,02	0,02
Mn	0,20	0,20	0,19
Si	0,27	0,27	0,27
Y	<0,005	<0,005	<0,005
Ti	-	0,26	-
V	-	-	0,20

10 La aleación F no tenía adición de un refinador de grano, la aleación G tenía un estimado de titanio del 0,3% y la aleación H contenida una adición de vanadio (estimado del 0,3%). También se hizo una adición intencional de silicio para estas aleaciones. Las aleaciones se ensayaron de una manera similar a las aleaciones A - E excepto porque se llevaron a cabo los ensayos de tracción estándar a 760 °C (1.400 °F) en lugar de los ensayos CHRT más demorados. Los resultados se muestran en las Tablas V y VI.

15

Tabla V. Resultados de los ensayos de oxidación a 982 °C (1.800 °F) con flujo de aire (1.008 horas)

	Hornada F	Hornada G	Hornada H	Aleación 214
Pérdida de metal por/lado mm (milésimas)	0,0025 (0,10)	0,0013 (0,05)	0,0020 (0,08)	0,0010 (0,04)
Penetración interna promedio, mm (milésimas de pulgada)	0,0167 (0,66)	0,0096 (0,38)	0,0147 (0,58)	0,0099 (0,39)
Metal afectado en promedio, mm (milésimas de pulgada)	0,0191 (0,75)	0,0109 (0,43)	0,0160 (0,63)	0,0109 (0,43)

Tabla VI. Resultados del ensayo de tracción a 760 °C (1.400 °F)

	Hornada F	Hornada G	Hornada H	Aleación 214
0,2% YS, MPa (ksi)	316,5 (45,9)	398,5 (57,8)	345,4 (50,1)	552 (80)
U.T.S., MPa (ksi)	395,8 (57,4)	488,8 (70,9)	412,3 (59,8)	703 (102)
Elongación, %	60,3	30,8	49,0	17

5

Los resultados para las aleaciones indicaron mayor ataque por oxidación a 982 °C (1.800 °F) que para la aleación E, y el límite de elasticidad a 760 °C (1.400 °F) de la aleación G fue mayor que el de la aleación de E. Ninguna de estas composiciones de aleaciones tenía todas las propiedades deseadas.

10

Otra serie de composiciones experimentales con una química base entre la aleación E y la aleación G se fundieron y se procesaron hasta láminas de una manera similar a los ejemplos anteriores. El objetivo básico de la composición era una aleación que consistía de 48,9 % de Ni, 27,5% de Fe, 19,5% de Cr, 3,8% de Al. No se hicieron adiciones intencionales de itrio típicamente añadidas a la aleación divulgada en la patente de los Estados Unidos No. 4.671.931 para una mayor resistencia a la oxidación. Todas las hornadas experimentales en este grupo, sin embargo, tenían una adición fija de metales mixtos para introducir cantidades de elementos en trazas de elementos de tierras raras (principalmente cerio y lantano). Se añadió titanio en pequeñas cantidades a la aleación G y mostró ser promisorio como una manera de aumentar el límite elástico a 760 °C (1.400 °F). Para tres de las cuatro aleaciones en el ejemplo 3, se aumentó la cantidad de titanio aproximadamente desde 0,25% hasta 0,45%. También se varió el nivel de silicio. Dos de las hornadas no tuvieron ninguna adición intencional de silicio, mientras que las otras hornadas tuvieron contenidos de silicio intencionales de aproximadamente 0,3%. Las composiciones de las hornadas experimentales se dan en la Tabla VII. Los resultados de las evaluaciones se presentan en las Tablas VIII, IX y X.

15

20

Tabla VII. Composiciones de hornadas experimentales, % en peso

Elemento	Hornada I	Hornada J	Hornada K	Hornada L
Ni	49,02	49,11	48,34	49,05
Fe	27,73	27,38	27,52	27,28
Al	3,80	3,99	3,87	4,00
Cr	19,22	19,31	19,42	19,00

(continuación)

Elemento	Hornada I	Hornada J	Hornada K	Hornada L
C	0,05	0,048	0,051	0,051
B	<0,002	<0,002	<0,002	0,004
Zr	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Mn	0,20	0,21	0,18	0,20
Si	0,31	0,02	0,29	0,02
Ti	0,03	0,46	0,43	0,41
Y	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ce	0,006	<0,005	<0,005	<0,005
La	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005

Tabla VIII. Resultados de los ensayos de oxidación a 982 °C (1.800 °F) con flujo de aire (1.008 horas)

	Hornada I	Hornada J	Hornada K	Hornada L	Aleación 214 de control
Penetración interna promedio, mm (milésimas de pulgada)	0,0074 (0,29)	0,0015 (0,06)	0,0028 (0,11)	0,0130 (0,51)	0,0099 (0,39)
Metal afectado en promedio, mm (milésimas de pulgada)	0,0074 (0,29)	0,0023 (0,09)	0,0036 (0,14)	0,0137 (0,54)	0,0109 (0,43)

5

Tabla IX. Resultados del ensayo de tracción a 760 °C (1.400 °F)

	Hornada I	Hornada J	Hornada K	Hornada L	Aleación 214
0,2% YS, MPa (ksi)	302,0 (43,8)	406,8 (59,0)	413,0 (59,9)	426,1 (61,8)	552 (80)
U.T.S, MPa (ksi)	388,9 (56,4)	477,1 (69,2)	489,5 (71,0)	496,4 (72,0)	703 (102)
Elongación, %	38,8	8,4	16,4	15,9	17

10

Los datos de tracción a 760 °C (1.400 °F) revelan algunos efectos significativos. La ductilidad se redujo de 38% para la aleación I (3,8% de Al y nada de titanio) a niveles de 8 a 16% para las otras 3 aleaciones (J, K y L), que contenían aproximadamente de 3,9 a 4,0% de Al más 0,45% de titanio. Esto indicó que la aleación de Ni-Fe-Cr-Al de esta invención era sensible al contenido total de aluminio más titanio (elementos formadores de gamma prima). Valores de ductilidad bajos en el rango de 760 °C (1.400 °F) son indicativos de precipitación gamma prima.

15

Los resultados del ensayo de oxidación a 982 °C (1.800 °F) fueron alentadores. Los resultados de metal afectado en promedio indicaron que la resistencia a la oxidación fue en general mejor que la aleación G. La aleación J, por ejemplo, tenía una oxidación interna muy escasa y tenía el mejor desempeño de oxidación a 982 °C (1.800 °F) de 0,0023 mm (0,09 milésimas de pulgada) de todas las aleaciones experimentales ensayadas.

- Las muestras de las hornadas experimentales se ensayaron también en un banco de pruebas de oxidación dinámica. Este es un ensayo en el que las muestras se mantienen en un carrusel giratorio que está expuesto a los gases de combustión con una velocidad de alrededor de Mach 0,3. Cada 30 minutos, el carrusel fue sacado del ciclo de la zona de combustión y enfriado mediante un soplador de aire a una temperatura aproximadamente menor a 149 °C (300 °F). A continuación, el carrusel fue llevado de nuevo en la zona de combustión durante otros 30 minutos. El ensayo duró 1000 horas o 2000 ciclos. Al final de la prueba, se evaluaron las muestras por la pérdida de metal y el ataque de la oxidación interna utilizando técnicas metalográficas. Los resultados se presentan en la Tabla X. Sorprendentemente, bajo condiciones de ensayo dinámicas, la aleación J se comportó pobremente y de hecho tuvo que ser sacado de la prueba después de completar 889 horas. Las muestras de ensayo mostraron signos de deterioro de la incrustación de óxido protectora como lo hicieron las muestras de la aleación L. Recordando el diseño experimental de aleaciones de I a L, la adición de silicio (0,3%) fue una de las variables. Las aleaciones J y L se fundieron sin adición de silicio intencional, mientras que las aleaciones I y K tenían una adición de silicio intencional. Parecería entonces, que existe un efecto benéfico distinto por la adición de silicio sobre la resistencia a la oxidación dinámica. En la oxidación estática, todos los resultados fueron menores a 0,0152 mm (0,6 milésimas de pulgada), y el ensayo fue menos exigente que el ensayo dinámico. Por otra parte, los resultados para las aleaciones I y K tuvieron valores de metal afectado en promedio menores que la muestra de control de la aleación 214 en el mismo ensayo. Sólo la aleación K poseía todas las propiedades que estamos buscando.

Tabla X. Resultados del ensayo de oxidación dinámica a 982 °C (1.800 °F) / 1000 horas

	Hornada I	Hornada J	Hornada K	Hornada L	Aleación 214 de control
Pérdida de metal por mm (milésimas de pulgada)/lado mm (milésimas)	0,0254 (1,0)	0,0584 (2,3)	0,0229 (0,9)	0,0356 (1,4)	0,0331 (1,3)
Penetración interna promedio, mm (milésimas de pulgada)	0,0178 (0,7)	0,1321 (5,2)	0,0 (0,0)	0,0508 (2,0)	0,0279 (1,1)
Metal afectado en promedio, mm (milésimas de pulgada)	0,0432 (1,7)	0,1905 ⁽¹⁾ (7,5)	0,0029 (0,9)	0,0864 (3,4)	0,0610 (2,4)
⁽¹⁾ se observó una amplia variación en las muestras por duplicado (por ejemplo, 0,282 y 0,099 mm (11,1 y 3,9 milésimas de pulgada). Ambas muestras comenzaron a deteriorarse y fueron sacadas después de 889 horas					

- Se fundieron una serie de seis aleaciones experimentales y se procesaron para explorar el efecto de aumentar los niveles de cromo, mientras que al mismo tiempo se disminuían los niveles de aluminio con un nivel constante de hierro. Se fundió una séptima hornada para explorar los altos niveles de hierro y cromo. Estas composiciones de aleación se laminaron en frío en forma de láminas y se les dio un tratamiento de recocido a 1135 °C (2.075 °F) / 15 minutos / apagado con agua. Las composiciones estimadas se muestran en la Tabla XI. Los resultados de las evaluaciones se muestran en las Tablas XII y XIII. El límite de elasticidad tendió a aumentar con Al + Ti, que no fue inesperado. Parecería que la aleación óptima requeriría aproximadamente más del 3,8% de Al + Ti con el fin de lograr niveles de resistencia a 760 °C (1.400 °F) superiores a 345 MPa (50 Ksi), pero un total de tan sólo 3,4 es aceptable como lo demuestra el desempeño de la aleación P. Las aleaciones O, P y S tenían todas las propiedades que estábamos buscando.

Tabla XI. Composiciones de las aleaciones experimentales, % en peso

Elemento (% en peso)	Hornada M	Hornada N	Hornada O	Hornada P	Hornada Q	Hornada R	Hornada S
Ni	51,07	49,61	47,18	47,13	45,58	44,08	39,32
Cr	15,98	18,04	20,2	21,86	23,94	25,9	24,26
Fe	26,78	26,92	27,55	26,86	26,95	26,86	31,8

(continuación)

Elemento (% en peso)	Hornada M	Hornada N	Hornada O	Hornada P	Hornada Q	Hornada R	Hornada S
Al	4,73	4,27	3,87	3,12	2,45	2,06	3,53
Ti	0,36	0,34	0,35	0,34	0,32	0,32	0,32
Mn	0,26	0,25	0,26	<0,01	0,27	0,26	0,26
Si	0,32	0,28	0,32	0,33	0,33	0,31	0,27
C	0,054	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05
Y	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Ce	<0,005	0,006	<0,005	<0,005	0,005	0,008	0,008
Al + Ti	5,09	4,61	4,22	3,46	2,77	2,38	3,85
Cr / Al	3,4	4,2	5,2	7,0	9,8	12,6	6,9

Tabla XII. Resultados de los ensayos de tracción a 760 °C (1.400 °F)

	Hornada M	Hornada N	Hornada O	Hornada P	Hornada Q	Hornada R	Hornada S
0,2% YS, MPa (ksi)	455,7 (66,1)	434,4 (63,0)	401,3 (58,2)	360,6 (52,3)	324,1 (47,0)	299,2 (43,4)	378,5 (54,9)
UTS, MPa (ksi)	548,0 (78,9)	506,1 (73,4)	481,3 (69,8)	432,3 (62,7)	389,6 (56,5)	363,4 (52,7)	445,4 (64,6)
Elongación, %	0**	4,4	26,6	23,8	37,9	50,0	38,8
** ambas muestras se rompieron en las marcas de aforo, los valores de longitud de aforo ajustadas promediaron 3,7%							

- 5 Los datos de ductilidad a la tracción a 760 °C (1.400 °F) para seis aleaciones experimentales (aumentando el cromo con disminución del aluminio) con un nivel de hierro constante se representan en la Figura 1 contra el contenido combinado de aluminio y titanio. La elongación a la tracción a 760 °C (1400 °F) tendió a disminuir con el aumento de Al + Ti con una rápida caída de la ductilidad cuando Al + Ti superó aproximadamente el 4,2%. Por lo tanto, se define un límite superior crítico de 4,2% de Al + Ti para el mejor equilibrio en las propiedades a temperatura elevada (es decir, gran resistencia y buena ductilidad). A partir de la aleación S llegamos a la conclusión de que la aleación óptima requeriría aproximadamente más del 3,8% de Al + Ti con el fin de lograr un límite elástico adecuados a 760 °C (1.400 °F), pero menor al 4,2% de Al + Ti, con el fin de mantener una ductilidad adecuada. Un gráfico de ductilidad a la tracción a 760 °C (1.400 °F) contra la relación de Cr / Al para las aleaciones experimentales en la
- 10 Tabla XI se muestra en la Figura 2, que ilustra el efecto de aumentar la relación Cr / Al. Una buena ductilidad es indicada cuando la relación Cr / Al es aproximadamente mayor a 4,5. Esta relación parece aplicarse a la aleación S también a pesar de que tenía un mayor nivel de hierro.
- 15

Los resultados de los ensayos de oxidación estática a 982 °C (1.800 °F) se muestran en la Tabla XIII y se representaron gráficamente en la Figura 3 como una función de la relación Cr / Al con un nivel constante de hierro. Los valores obtenidos para la aleación N fueron erráticos, y, por lo tanto, no se incluyen en la tabla. El efecto dramático de la relación Cr / Al es claro a partir de la figura. La mejor resistencia a la oxidación se obtuvo cuando la relación estaba entre aproximadamente 4,5 a 8. La resistencia a la oxidación de la aleación S no fue tan buena como las hornadas con valores de Cr / Al dentro de este rango, probablemente debido a su mayor contenido de hierro. Sin embargo, tenía una resistencia a la oxidación tan buena como la aleación 214 mostrada en la Tabla V.

Tabla XIII. Resultados de los ensayos de oxidación estática a 982 °C (1.800 °F)

	Hornada M	Hornada O	Hornada P	Hornada Q	Hornada R	Hornada S
Pérdida de metal, mm (milésimas de pulgada)	0,0010 (0,04)	0,0008 (0,03)	0,0015 (0,06)	0,0013 (0,05)	0,0020 (0,08)	0,0008 (0,03)
Penetración interna promedio, mm (milésimas de pulgada)	0,0038 (0,15)	0,0035 (0,14)	0,0028 (0,11)	0,0066 (0,26)	0,0125 (0,49)	0,0091 (0,36)
Metal afectado en promedio, mm (milésimas de pulgada)	0,0066 (0,26)	0,0043 (0,17)	0,0043 (0,17)	0,0079 (0,31)	0,0145 (0,57)	0,0099 (0,39)

Se produjo una aleación adicional (Hornada T). Tenía una composición cercana a la Hornada J en la Tabla VII, una aleación cercana de la forma de realización preferida de esta invención, pero el contenido de Al + Ti era menor, y la relación de Cr / Al era ligeramente superior. Se hizo una pequeña adición de silicio a la aleación T, mientras que no se añadió silicio a la aleación J. La composición resultante se muestra en la Tabla XIV. Las muestras de láminas laminadas en frío de la Hornada T se sometieron a 1149 °C (2.100 °F) / recocidas durante 15 minutos / RAC. Los ensayos de tracción se llevaron a cabo por duplicado a temperatura ambiente y a temperatura elevada de 538 °C (1000 - 1800 °F) a 982 °C (1.800 °F) en incrementos de 93 °C (200 °F). Los resultados se presentan en la Tabla XV. Se encontró que a partir de 538 °C (1000 °F), el límite elástico se incrementó hasta un máximo a 760 °C (1.400 °F), 393 MPa (57 Ksi) y luego cayó rápidamente. Se observó una caída de la ductilidad intermedia a 649 - 670 °C (1.200 - 1400 °F), con una ductilidad mínima de 12% de elongación a 760 °C (1.400 °F). la elongación del 12% fue mayor que el de la Hornada J (8,4%). La aleación T tenía todas las propiedades deseadas.

Tabla XIV. Composición para la aleación T, % en peso

Elemento	Hornada T
Ni	48,78
Cr	18,94
Fe	27,3
Al	3,82
Ti	0,32
Al + Ti	4,14
Si	0,21
Mn	0,21
C	0,06
Y	<0,002

(continuación)

Elemento	Hornada T
Ce	<0,005
La	<0,005

Tabla XV. Resultados del ensayo de tracción para la aleación T

Temperatura del ensayo, °C (°F)	0,2% YS, (MPa) ksi	UTS, (MPa) ksi	Elongación, %
Ambiente	293,7 (42,6)	695,7 (100,9)	51,1
538 (1000)	265,4 (38,5)	615,7 (89,3)	64,8
649 (1200)	358,5 (52,0)	524,0 (76,0)	18,2
760 (1400)	392,3 (56,9)	458,5 (66,5)	12,0
871 (1600)	95,8 (13,9)	138,6 (20,1)	115,8
982 (1800)	45,5 (6,6)	66,9 (9,7)	118,7

5

Fue de interés discernir por qué varias aleaciones cercanas a las realizaciones preferidas de las aleaciones K, O, P, S y T tenían diferentes ductilidades a 760 °C (1.400 °F). Por ejemplo, ¿por qué la ductilidad de la Hornada N era mucho mayor que para las aleaciones J y T? Después de centrarse en el análisis químico real de cada hornada, se descubrió que las adiciones de silicio eran benéficas para la ductilidad a 760 °C (1.400 °F) en aleaciones que tienen contenidos de Al + Ti en el rango de 3,8% a 4,2% y en particular de 3,9 a 4,1%. Con referencia a las 4 hornadas experimentales en la Tabla VII, hay que señalar que la aleación K se fundió como la contraparte que contiene silicio a la aleación J "sin silicio". El contenido de silicio de la aleación de K fue de 0,29% y su ductilidad a 760 °C (1.400 °F) fue de 16,4%, dos veces el valor de la aleación J sin silicio. La Figura 4 es un gráfico del % de elongación a 760 °C (1.400 °F) de cuatro aleaciones con casi la misma composición, y muestra el efecto del silicio en la mejora de la ductilidad a la tracción en caliente. Indica claramente que el contenido de silicio debe estar por encima de aproximadamente 0,2% para una buena ductilidad a 760 °C (1.400 °F), y, por lo tanto, una buena resistencia al agrietamiento por envejecimiento mecánico. Esta observación fue completamente inesperada.

10

15

Se sospechaba que altos contenidos de silicio podrían dar lugar a un problema en la soldabilidad conocida como agrietamiento en caliente, que se produce en el metal de soldadura durante la solidificación. Para comprobar esto, se evaluaron las muestras de las Hornadas experimentales J, K, N y T, que tenían composiciones similares, excepto por el contenido de silicio, mediante ensayos Vareststraint de oxidación interna. Se incluyen las muestras de la aleación E que se ensayaron para ilustrar los efectos negativos del boro y del circonio. Los resultados se resumen en la Tabla XVI.

20

Tabla XVI. Resultados de la soldabilidad Vareststraint de oxidación interna: (longitud total de la fisura con una deformación aumentada 1,6%). Los valores reportados en milésimas de pulgada son un promedio de dos ensayos.

25

	Hornada J	Hornada T	Hornada K	Hornada N	Hornada E	Aleación 2 de Ref.
% Si	0,02	0,21	0,29	0,32	0,028	NA
B, Zr, %	-	-	-	-	0,004, 0,02	NA

(continuación)

	Hornada J	Hornada T	Hornada K	Hornada N	Hornada E	Aleación 2 de Ref.
Longitud total de la fisura en promedio, mm (milésimas de pulgadas)	1,98 (78)	1,96 (77)	2,03 (80)	2,77 (109)	3,89 (153)	4,34 (171)

- 5 Los datos indican que no hubo ningún efecto adverso de las adiciones de silicio hasta 0,29%. Cuando el contenido de silicio estaba por encima de aproximadamente 0,3%, se incrementó la sensibilidad al agrietamiento en caliente en alrededor del 40%. Se observó, sin embargo, que la sensibilidad al agrietamiento en caliente de la aleación N fue aún mucho menos que la aleación 214. Los resultados para la aleación E indican que la presencia de boro y circonio tiene un impacto negativo sobre la sensibilidad al agrietamiento en caliente. Estos elementos se añaden típicamente a la aleación 214. Si se dejaran estos elementos fuera de la aleación E, y se hicieran adiciones de 0,2 a 0,6 de titanio y 0,2 a 0,4 de silicio, entonces se espera que la aleación resultante tenga una buena resistencia al agrietamiento en caliente y todos los atributos reivindicados en esta invención. Esta aleación E modificada contendría 25,05% de hierro, 3,86% de aluminio, 19,51% de cromo, 0,05% de carbono, menos de 0,025% de circonio, 0,2 - 0,4% de silicio, 0,2 - 0,6% de titanio, menos de 0,005% de cada uno entre itrio, cerio y lantano y el resto níquel más impurezas.
- 10

15 Tabla XVII. Aleaciones que tienen las propiedades deseadas

	Hornada E modificada	Hornada K	Hornada O	Hornada P	Hornada S	Hornada T
Ni	El resto	48,34	47,18	47,13	39,32	48,78
Fe	25,05	27,28	27,55	26,86	31,8	27,3
Al	3,86	3,87	3,87	3,12	3,53	3,82
Cr	19,51	19,42	20,2	21,86	24,26	18,94
C	0,05	0,051	0,06	0,06	0,05	0,06
B		<0,002	--	--	--	--
Zr	<0,025	<0,01	--	--	--	--
Mn		0,18	0,26	<0,01	0,26	0,21
Si	0,2-0,4	0,29	0,32	0,33	0,27	0,21
Ti	0,2-0,6	0,43	0,35	0,34	0,32	0,32
Y	<0,005	<0,005	<0,002	<0,002	<0,002	<0,005
Ce	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,008	<0,005
La	<0,005	<0,005	--	--	--	<0,005
Al + Ti	4,06-4,26	3,83	4,22	3,46	3,85	4,14
Cr/Al	5,0	5,0	5,2	7,0	6,8	5,0
-- No medido						

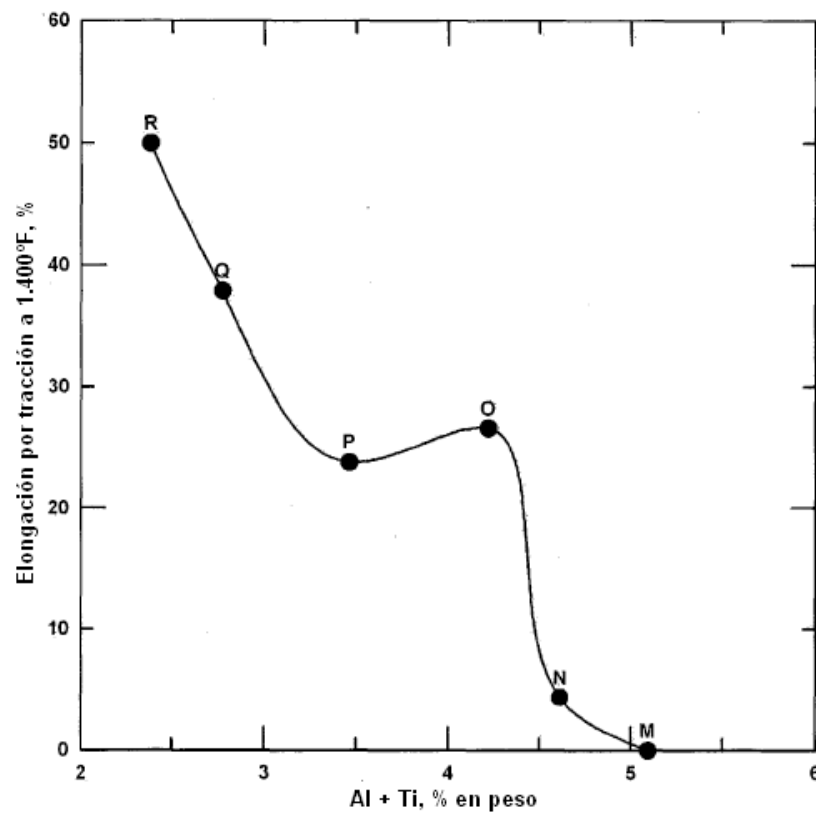
La Tabla XVII contiene las aleaciones probadas que tienen las propiedades deseadas y la composición de cada aleación junto con la Hornada E modificada. A partir de esta tabla y de las figuras se concluye que las propiedades deseadas se pueden obtener en una aleación que contiene 25 - 32% de hierro, 18 - 25% de cromo, 3,0 - 4,5% de aluminio, 0,2 - 0,6% de titanio, 0,2 - 0,4% de silicio y 0,2 - 0,5% de manganeso. La aleación también puede contener itrio, cerio y lantano en cantidades de hasta 0,01%. El carbono puede estar presente en una cantidad de hasta 0,25%, pero típicamente estará presente en un nivel de menos del 0,10%. El boro puede ser en la aleación hasta en un 0,004%, y el circonio puede estar presente hasta en un 0,025%. El magnesio puede estar presente hasta en un 0,01%. Cantidades trazas de niobio hasta en un 0,15% pueden estar presentes. Cada uno entre tungsteno y molibdeno pueden estar presentes en una cantidad de hasta 0,5%. Hasta 2,0% de cobalto puede estar presente en la aleación. El resto de la aleación es níquel más impurezas. Además, el contenido total de aluminio más titanio debe estar entre 3,4% y 4,2% y la relación de cromo a aluminio debe ser de aproximadamente 4,5 a 8. Sin embargo, las propiedades más deseables se encontrarán en las aleaciones que tienen una composición de 26,8 a 31,8% de hierro, 18,9 a 24,3% de cromo, 3,1 a 3,9% de aluminio, 0,3 a 0,4% de titanio, 0,25 a 0,35% de silicio, 0,2 a 0,35 de manganeso, hasta 0,005% de cada uno de itrio, cerio y lantano, hasta 0,06 de carbono, menos de 0,004 de boro, menos de 0,01 de circonio y el resto de níquel más impurezas. También se prefiere que la cantidad total de aluminio más titanio esté entre 3,4% y 4,2% y que la relación de cromo con respecto a aluminio sea de 5,0 a 7,0.

Se concluye que la composición óptima de la aleación para lograr las propiedades deseadas contendría 27,5% de hierro, 20% de cromo, 3,75% de aluminio, 0,25% de titanio, 0,05% de carbono, 0,3% de silicio, 0,30% de manganeso, cantidades en trazas de cerio y lantano hasta 0,015% y el resto níquel más impurezas.

Aunque se han descrito ciertas formas de realización presentes preferidas de nuestra aleación, se debe entender claramente que nuestra aleación no se limita a las mismas, sino que puede ser incorporada de diversas maneras dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

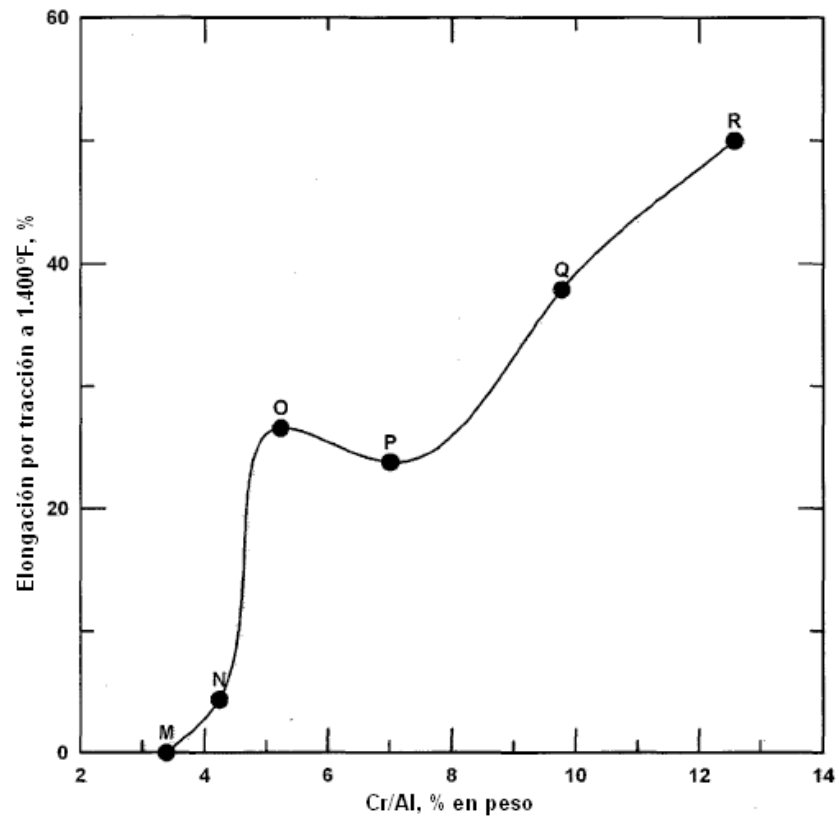
REIVINDICACIONES

1. Una aleación soldable, resistente a la oxidación a alta temperatura, que consiste de, en porcentaje en peso, 25% a 32% de hierro, 18 a 25% de cromo, 3,0 a 4,5% de aluminio, 0,2 a 0,6% de titanio, 0,2 a 0,4% de silicio, 0,2 a 0,5% de manganeso, hasta 2,0% de cobalto, hasta 0,5% de molibdeno, hasta 0,5% de tungsteno, hasta 0,01% de magnesio, hasta 0,25% de carbono, hasta 0,025% de circonio, hasta 0,01% de itrio, hasta 0,01% de cerio, hasta 0,01% de lantano, hasta 0,15% de niobio, hasta 0,004% de boro y el resto níquel más impurezas, el contenido de Al + Ti es de 3,4% a 4,2% y el cromo y el aluminio están presentes en cantidades de manera que una relación de Cr / Al es de 4,5 a 8.
2. La aleación de la reivindicación 1 que tiene un porcentaje en peso de 26,8% a 31,8% de hierro, 18,9% a 24,3% de cromo, 3,1% a 3,9% de aluminio, 0,3% a 0,4% de titanio, 0,25 a 0,35% de silicio, 0,2 a 0,35% de manganeso, hasta 0,005% de cada uno de itrio, cerio y lantano, hasta 0,06% de carbono, menos de 0,004% de boro, menos de 0,01% de circonio y el resto níquel más impurezas.
3. La aleación de la reivindicación 1 en donde el contenido de Al + Ti es de 3,8% a 4,2%.
4. La aleación de la reivindicación 1 que tiene una relación Cr / Al de 5,0 a 7,0.
5. La aleación de la reivindicación 1 que tiene una relación Cr / Al de 5,2 a 7,0.
6. La aleación de la reivindicación 1 en donde el niobio está presente como una impureza en una cantidad no superior al 0,15%.
7. Una aleación soldable, resistente a la oxidación a alta temperatura que comprende en porcentaje en peso 27,5% de hierro, 20% de cromo, 3,75% de aluminio, 0,25% de titanio, 0,05% de carbono, 0,3% de silicio, 0,3% de cantidades en trazas de manganeso, de cerio y de lantano y el resto níquel más impurezas.



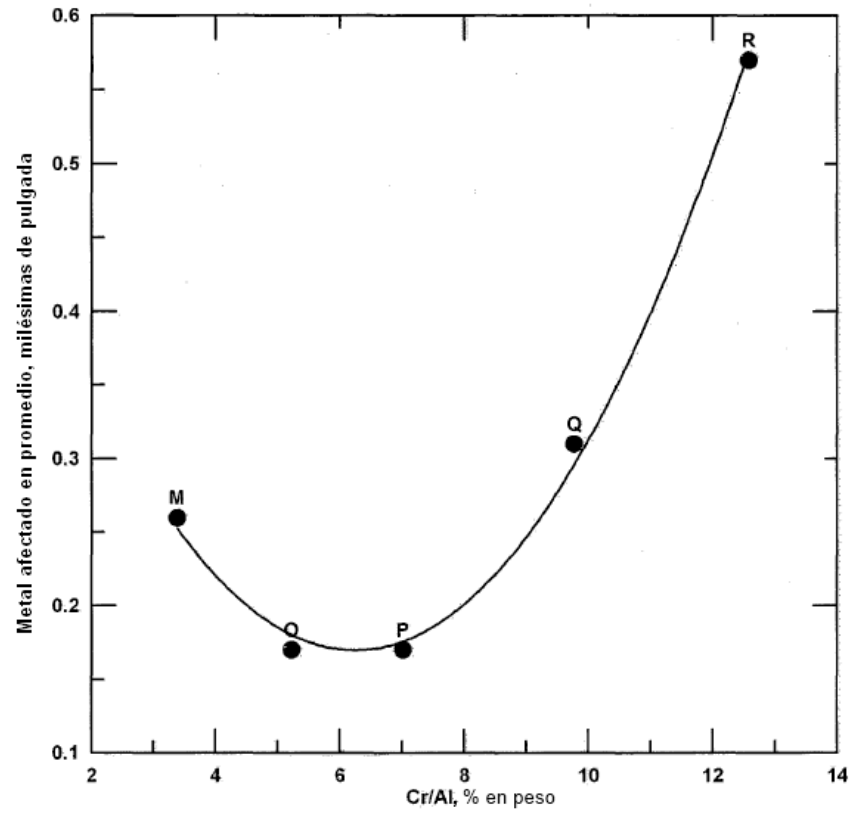
Elongación por tracción a 760 °C (1.400 °F) en función del contenido de Al + Ti

Figura 1



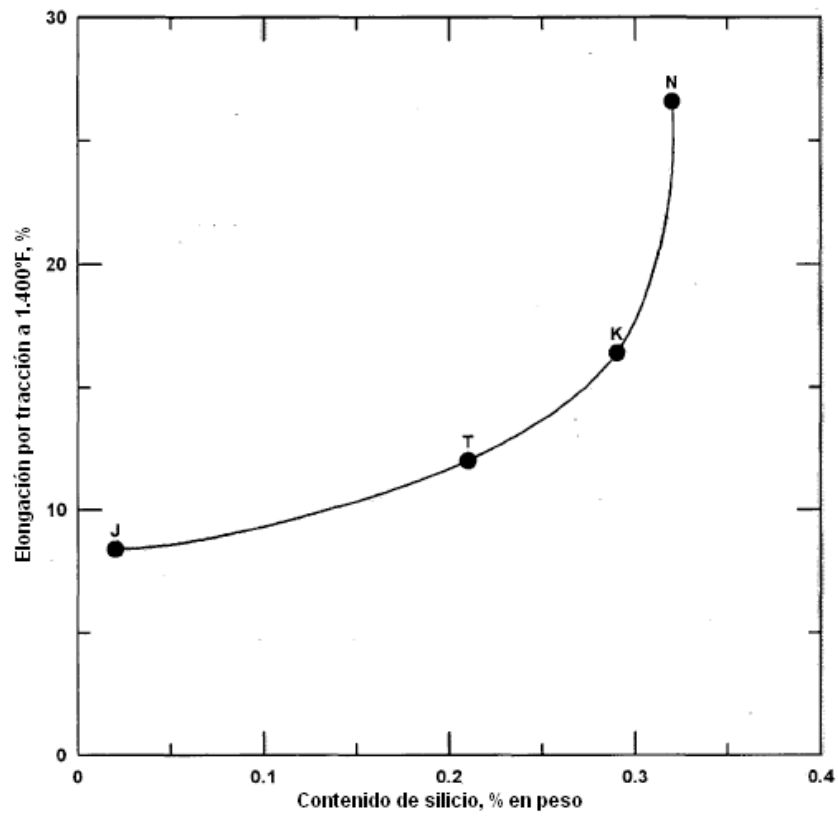
Elongación por tracción a 760°C (1.400°F) en función de la relación Cr/Al

Figura 2



Metal afectado en promedio en función de la relación Cr/Al
para ensayos de oxidación estática a 982°C (1800°F)

Figura 3



Efecto del contenido de silicio sobre la elongación por tracción a 760°C (1.400°F)

Figura 4