

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 925**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2008 E 08828286 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2196551**

54 Título: **Utilización de una superaleación de base níquel de expansión térmica baja para un componente de caldera, componente de caldera correspondiente y método para su fabricación**

30 Prioridad:

31.08.2007 JP 2007225702

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

13.02.2015

73 Titular/es:

**HITACHI METALS, LTD. (33.3%)
2-1, Shibaura 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-8614, JP;
BABCOCK-HITACHI KABUSHIKI KAISHA (33.3%)
y
MITSUBISHI HITACHI POWER SYSTEMS, LTD.
(33.3%)**

72 Inventor/es:

**UEHARA, TOSHIHIRO;
OHNO, TAKEHIRO;
TOJI, AKIHIRO;
SATO, TAKASHI;
BAO, GANG;
IMANO, SHINYA y
DOI, HIROYUKI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 528 925 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

Utilización de una superaleación de base níquel de expansión térmica baja para un componente de caldera, componente de caldera correspondiente y método para su fabricación

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una superaleación de base níquel de expansión térmica baja para calderas, la cual tiene unas características de excelente resistencia a alta temperatura y expansión térmica baja para ser usada de manera adecuada para tubos, placas, barras, piezas forjadas, etc. usados en la caldera para una planta de generación de energía eléctrica mediante vapor a presión ultra supercrítica operada a una temperatura de no menos de 700° C, y a componentes de caldera que usan la misma y a un método de producir los componentes de caldera.

TÉCNICA ANTERIOR

Se requiere que la eficiencia de una planta térmica de generación de energía eléctrica se eleve debido a las demandas de los últimos años para economizar en el uso combustibles fósiles, la reducción de emisiones de anhídrido carbónico y medidas similares contra el calentamiento global. Con el fin de elevar la eficiencia de la planta de producción de energía eléctrica, es necesario que opere a una temperatura de vapor más elevada. La temperatura de vapor principal de una caldera convencional para una planta de generación es, como máximo, de unos 600° C incluso en el caso de una planta de generación de energía eléctrica de vapor a presión ultra supercrítica, no obstante, hay un plan en desarrollo para elevar la temperatura de vapor principal hasta 650° C y aún más hasta un nivel que supera los 700° C. En el caso convencional en el que una caldera es operada a la temperatura de vapor principal de unos 600° C, se ha usado acero ferrítico resistente al calor como material para un tubo de gran diámetro y pared gruesa tal como un tubo y tubería de caldera. Esto es así porque el acero ferrítico resistente al calor tiene la cualidad de tener una excelente resistencia a alta temperatura de hasta unos 600° C y un coeficiente de dilatación pequeño y de ser de precio comparativamente bajo. No obstante, en el caso de no menos de 650° C, al acero ferrítico resistente al calor le faltan propiedades de resistencia a alta temperatura y resistencia a la oxidación. De esta manera, se ha propuesto el uso del acero inoxidable austenítico que tiene una resistencia a la alta temperatura más excelente y una resistencia a la oxidación más elevada (cf. Documento de patente japonesa JP-A-2004-3000).

El documento de patente europea EP 1 867 740 A1 describe una aleación de base níquel la cual se usa para partes de turbinas. El límite superior de Titanio está indicado por el 0'95% (en peso).

El documento de patente japonesa JP 2007204840 divulga un método para fabricar un alambre o una barra de una aleación de base níquel que no tiene ninguna grieta en la superficie.

El documento de patente de EE.UU. US 2005/0236079 A1 divulga un método para producir una superaleación de base níquel con dilatación térmica baja.

El documento de patente europea EP 0 361 524 A1 divulga una superaleación de base níquel y un método para producir la misma.

El documento de patente japonesa JP 51/84726 divulga una aleación de base níquel que tiene un ratio de segregación de Molibdeno inferior que la aleación reivindicada en la presente invención.

El documento de patente japonesa JP 2006176864 divulga una aleación para un perno de unión de un apilamiento de celdas de combustible que tiene resistencia a alta temperatura y ductilidad a la fractura por fluencia.

EXPOSICIÓN DE LA INVENCION

Problemas a ser resueltos por la invención

Mientras que la temperatura del vapor de las calderas para generación de energía eléctrica se está haciendo más alta como se explicó arriba, en el caso de la temperatura de vapor no inferior a 700° C, incluso el acero inoxidable austenítico es insatisfactorio en su resistencia a alta temperatura.

Por lo tanto, en el caso de temperatura de vapor no inferior a 700° C, una superaleación de base níquel que tiene una resistencia a alta temperatura excelente se necesitará como material para un cabezal, tubería, tubo de intercambiador de calor de un supercalentador, etc. Cuando se aplica un material tal al cabezal y tuberías, los problemas importantes para diseñarlos son no sólo el asegurar una resistencia a alta temperatura del material sino también una característica del alargamiento térmico del material en el arranque y la parada de la operación se incrementa en comparación con el acero ferrítico resistente al calor convencional. En el caso de tubo del intercambiador de calor del supercalentador en un horno de llama directa, el tubo está expuesto directamente a gases de combustión a alta temperatura, se requiere para el tubo una resistencia más alta a una temperatura más alta.

De acuerdo con esto, un objeto de la presente invención es proporcionar una superaleación de base níquel con

dilatación térmica baja para calderas, la cual tiene resistencia a alta temperatura mejorada y coeficiente de dilatación térmica más bajo y sea aplicable a soldadura, y componentes de caldera hechos de la superaleación de base níquel, y un método de producir los componentes de caldera.

5 Medios para resolver los problemas

La presentes inventores lograron la invención al hallar una composición de aleación que posibilita un endurecimiento por precipitación de una superaleación de base níquel para mantener su excelente resistencia a alta temperatura y para mejorar su ductilidad y mantener bajo su coeficiente de dilatación térmica y también al encontrar que la superaleación de base níquel, incluso si se omite su tratamiento de envejecimiento, puede mantener sus excelente resistencia a alta temperatura que es cercana a la de su endurecimiento por precipitación de la aleación de base níquel original.

De esta manera, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se provee un método de producción para una superaleación de base níquel para calderas de la reivindicación 1, que tiene una excelente resistencia a alta temperatura y que tiene una composición según la dada en la presente reivindicación 1.

Preferiblemente, la superaleación de base níquel de baja expansión térmica que consta esencialmente de, en peso, 0'005 a 0'15% C, 15 a 24% Cr, 1'2 a 2'5% Ti, no más de 5% Fe, al menos uno de B y Zr en cantidades de 0'002 a 0'02% B y 0'01 a 0'2% Zr, y el balance de 48 a 78% Ni e impurezas inevitables.

Más preferiblemente, la superaleación de base níquel comprende, en peso, 0'5 a 1'7% Al, 1'2 a 1'8% Ti, no más de 2% Fe y 50 a 77% Ni.

Más preferiblemente, la superaleación de base níquel satisface un requerimiento de que un valor definido por una ecuación de $Al/(Al + 0'56Ti)$ sea 0'45 a 0'70.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se provee un componente de caldera hecho de la superaleación de base níquel de arriba en el que no existe ningún precipitado de una fase γ que tenga un tamaño de no menos de 20 nm en una matriz de aleación de la superaleación de base níquel distinta de una porción soldada y una zona afectada por calor por la soldadura.

EFFECTO DE LA INVENCION

La superaleación de base níquel de expansión térmica baja para calderas de la presente invención es excelente en resistencia a alta temperatura y ductilidad a alta temperatura y en propiedades de fatiga térmica elevada debido a su propiedad de dilatación térmica baja. Además, de acuerdo con la superaleación de base níquel, puesto que es posible la soldadura en virtud de la no existencia de tratamiento de envejecimiento, la superaleación puede ser usada para la producción de componentes de caldera y es posible mejorar de manera significativa la resistencia de los componentes de caldera a una temperatura alta de no menos de 700° C, mejorando de este modo una posibilidad de realizar una caldera para planta de generación de energía eléctrica de vapor a presión supercrítica que usa la superaleación utilizada a una temperatura de no menos de 700° C.

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

La superaleación de base níquel de dilatación térmica baja para calderas de la presente invención se usa para las calderas sin tratamiento de envejecimiento. Esto es así porque la superaleación de base níquel es inferior en soldabilidad.

En general, después de los procesos de fusión, colado, conformado plástico y tratamiento térmico de disolución, las superaleaciones de base níquel han sido sometidas a tratamiento de envejecimiento para causar precipitados de fase γ' para precipitar de diez hasta varias decenas por ciento endureciendo de esta manera las aleaciones con el fin de mejorar la resistencia a alta temperatura. Por lo tanto, ha habido un problema de que cuando se realiza una soldadura sobre las superaleaciones de base níquel que han sido endurecidas mediante tratamiento de envejecimiento, éstas se han deteriorado en tenacidad y ductilidad dando como resultado el que sea probable que ocurra agrietamiento a una temperatura alta o agrietamiento por recalentamiento debido a la elevada dureza de las superaleaciones de base níquel.

Aunque un material para caldera necesariamente es sometido a soldadura, si es sometido a tratamiento de envejecimiento como para las superaleaciones de base níquel usuales, el material para caldera será inadecuado para producir componentes de caldera debido a su elevada dureza. De acuerdo con un investigación hecha por los presentes inventores, un nivel de dureza de las superaleaciones de base níquel al cual es probable que ocurra el agrietamiento cuando se suelda, es de no más de 240 de dureza Vickers, preferiblemente no más de 220 de dureza Vickers y, más preferiblemente, no más de 205 de dureza Vickers. Si la dureza Vickers está dentro del intervalo anterior, es posible obtener no sólo un efecto de restringir el problema del agrietamiento cuando se suelda sino también un efecto de mejorar la facilidad de conformación cuando se produce un tubo de caldera. Por lo tanto, la presente invención propone una composición química óptima de la superaleación de base níquel la cual posibilita soldar sin tratamiento de envejecimiento y puede obtener sustancialmente el mismo efecto que el tratamiento de envejecimiento con utilización de calor de vapor durante el uso de la superaleación de base níquel para calderas sin

el tratamiento de envejecimiento usual.

A continuación en este documento, se describirá sobre las razones para limitar la composición química en los intervalos que siguen en la superaleación de base níquel de dilatación térmica baja para calderas de la presente invención. A menos que se mencione otra cosa, la cantidad de los respectivos componentes se expresa en una unidad de % en peso.

C: no más de 0'2%

El carbono tiene un efecto de prevenir el crecimiento de grano formando carburo. No obstante, si la cantidad de carbono es excesiva, es probable que los carburos precipiten en forma de cordón y la ductilidad se deteriore en una dirección perpendicular a una dirección de trabajo y, además, el carbono se combina con Ti para producir un carburo, lo cual hace imposible asegurar la cantidad de Ti suficiente para formar la fase γ que sirve como fase de endurecimiento por precipitación combinando originalmente con Ni y, como resultado, se deteriora la resistencia. Así, la cantidad de carbono está limitada a no más de 0'2%. La cantidad de carbono es, preferiblemente, 0'005 a 0'15%, más preferiblemente, 0'005 a 0'10%, aún más preferiblemente, 0'005 a 0'08% y lo más preferiblemente, 0'005 a 0'05%.

Si: no más de 0'5%, y

Mn: no más de 0'5%.

Si y Mn se usan como desoxidadores cuando se funde una aleación, no obstante, si la superaleación de base níquel contiene cantidades excesivas de Si y Mn, se deteriora la facilidad de conformación en caliente y también se deteriora la tenacidad cuando se usa la superaleación. Por tanto, la cantidad de Si está limitada a no más de 0'5%, la cantidad de Mn está limitada también a no más de 0'5%. Cada una de las cantidades de Si y Mn es preferiblemente no más de 0'03%, más preferiblemente no más de 0'1% y lo más preferiblemente no más de 0'01%.

Cr: 10 a 24%

El Cr es disuelto en una matriz para hacer una solución sólida de la misma mejorando la propiedad de resistencia a la oxidación de la aleación. Si la cantidad de Cr es menos de 10%, el efecto de mejora anterior no puede obtenerse especialmente a alta temperatura que supere los 700° C, mientras que una cantidad adicionada excesiva de Cr hace que la facilidad de conformación plástica de la aleación se dificulte. De esta manera, la cantidad de Cr está limitada a 10 a 24%. Preferiblemente, la cantidad de Cr es 15 a 24% y el límite inferior de la misma es preferiblemente no menos de 18% y el límite superior es preferiblemente no más de 22%. Más preferiblemente, el intervalo de cantidad de Cr es 19 a 21%.

Mo + 0'5W: 5 a 17%

Mo y W son elementos importantes que tienen un efecto de rebajar el coeficiente de dilatación térmica de la aleación, de forma que uno o más de Mo y W es indispensable. Si la cantidad de "Mo + W/2" es menos de 5%, el efecto anterior no se puede obtener y si la cantidad "Mo + W/2" supera 17%, se deteriora la facilidad de conformación plástica de la aleación. Por tanto, la cantidad adicionada de uno o más de Mo y W está limitada a 5 a 17% en términos de "Mo + 0'5W". La cantidad adicionada de Mo y W es preferiblemente 5 a 15% en términos de "Mo + 0'5W", más preferiblemente 5 a 12%. Además, si la proporción del contenido de W es elevada, es probable que ocurra una fase LAVES deteriorando de esta manera la ductilidad o facilidad de conformación en caliente de la aleación. Así, una única adición de Mo es preferible y su cantidad es preferiblemente 8 a 12%, más preferiblemente, 9 a 11%.

Al: 0'5 a 2'0%

El Al forma un compuesto intermetálico (Ni_3Al), el cual es una fase γ' , cuando la aleación es sometida a tratamiento de envejecimiento, mejorando por tanto la resistencia a alta temperatura de la aleación. En la presente invención, puesto que la temperatura del vapor es alta (es decir, no menos de 700° C), durante el funcionamiento ocurre un efecto de endurecimiento por precipitación de la fase γ' como en el caso de tratamiento de envejecimiento. De esta manera, en la presente invención, se añade Al con la intención de que ocurra el efecto de endurecimiento por precipitación durante el funcionamiento de la caldera de vapor a presión ultra supercrítica de no menos de 700° C. Con el fin de obtener el efecto anterior, una cantidad adicionada de Al debería ser no menos de 0'5%. No obstante, si la cantidad de Al supera 2%, se deteriora la facilidad de conformación en caliente. De esta manera, la cantidad de Al está limitada a 0'5 a 2'0%, preferiblemente, 0'5 a 1'7%.

Ti: 1'0 a 3'0%

El Ti forma una fase γ' ($Ni_3(Al,Ti)$) junto con Al. La fase γ' formada con Al y Ti presenta una resistencia a alta temperatura más excelente en comparación con la fase γ' formada sólo con Al. De esta manera, la cantidad de Ti debería ser no menos de 1%. No obstante, si la cantidad de Ti supera 3%, la fase γ' se hace inestable dando como resultado el que es posible que ocurra una transformación desde la fase γ' a la fase η deteriorando de este modo la resistencia a alta temperatura y la facilidad de conformación en caliente. Por tanto, la cantidad de Ti está limitada a 1'0 a 3'0%, preferiblemente 1'2 a 2'5%, más preferiblemente, 1'2 a 1'8%.

Al / (Al + 0'56Ti): 0'45 a 0'70

- 5 Como se explicó arriba, un balance de la cantidad entre Al y Ti es importante en la aleación de la invención. Cuanto más es la proporción de cantidad de Al en la fase γ' , más se mejora la ductilidad de la aleación mientras que se deteriora la resistencia de la aleación. En la aleación de la invención, es importante que se asegure una ductilidad suficiente, de forma que el valor de $Al / (Al + 0'56Ti)$ se fije con el fin de expresar la proporción de contenido de Al en la fase γ' como en una proporción en peso atómico. Si este valor es inferior a 0'45, la ductilidad es insuficiente. Por otro lado, si el valor supera 0'7, le falta resistencia a la aleación. El valor es preferiblemente 0'45 a 0'6.
- 10 Fe: no más de 10%
Aunque no siempre se necesita una adición de Fe, el Fe tiene un efecto de mejorar la facilidad de conformación en caliente de la aleación, de forma que puede ser añadido según lo demande la ocasión. Si la cantidad adicionada de Fe supera el 10%, el coeficiente de dilatación térmica de la aleación se hace grande y la resistencia a la oxidación se deteriora. Por tanto, un límite superior de la cantidad de Fe está limitado preferiblemente a 10%.
- 15 La cantidad es, preferiblemente, no más de 5% y más preferiblemente, no más del 2%.
- 20 B: no más de 0'02% (excluido 0%), y
Zr: no más de 0'02% (excluido 0%).
Uno o más de B y Zr se añaden a la aleación.
- 25 B y Zr endurecen los límites de grano de la aleación mejorando de esta manera la ductilidad de la aleación a alta temperatura, de forma que uno o más de B y Zr se adicionan. No obstante, una adición excesiva de los mismos deteriora la aleación en su facilidad de conformación en caliente, de forma que las cantidades adicionadas de B y Zr están limitadas respectivamente a no más de 0'02% y no a más de 0'2%. La cantidad de B es preferiblemente 0'002% a 0'02% y la cantidad de Zr es 0'01 a 0'2%.
- 30 Ni: balance
Los residuales distintos de los elementos aditivos anteriores son Ni e impurezas inevitables. Con respecto a la cantidad de Ni calculada excluyendo las impurezas inevitables, si es menos de 48%, la resistencia a alta temperatura de la aleación es insuficiente, de forma que es preferible no menos de 48%. Si la cantidad de Ni supera 78%, se deteriora la ductilidad de la aleación, de forma que la cantidad de Ni se fija para ser no más de 78%. El límite inferior de la cantidad de Ni es, preferiblemente, no menos de 50% u más preferiblemente no menos de 54%. El límite superior de la cantidad de Ni es, preferiblemente, no más de 75% y, más preferiblemente, no más de 72%.
- 35 La superaleación de la invención puede contener otros elementos que los mencionados arriba, siempre y cuando estén en pequeñas cantidades y esencialmente no afecten de manera adversa las características de la superaleación. Los elementos siguientes son tales otros elementos.
- 40 P: no más de 0'05%; S: no más de 0'01%; Mg: no más de 0'01%; Ca: no más de 0'01%; O: no más de 0'02%; N: no más de 0'05%; y REM (metales de tierras raras): no más de 0'1%.
- A continuación, se proporcionará una descripción del método de producir la superaleación de la invención.
- 45 Cuando la superaleación de la invención es aplicada a la caldera de vapor de presión ultra supercrítica, después de la fusión y colado de la aleación, se lleva a cabo conformado plástico, tal como conformado en caliente o conformado en frío seguido de conformado en caliente, para obtener una forma deseada. La forma deseada es una forma de tubo en casi todos los casos. El tratamiento térmico tal como tratamiento por disolución o recocido puede ser llevado a cabo entre los procesos de colado, conformado en caliente y conformado en frío según lo demande la ocasión. Estos procesos de producción se necesitan para formar miembros y componentes para calderas. Cuando se necesite, puede ser realizado otro conformado por mecanizado. En cualquier caso, un estado de un producto sometido a tratamiento térmico después de conformado para proporcionar al producto una forma deseada es como el de ser sometido a un tratamiento de disolución final sin tratamiento de envejecimiento. La razón para dejar la superaleación sin tratamiento de envejecimiento es que puesto que cuando se ensamblan las calderas a menudo se realiza soldadura, la superaleación debe estar en un estado blando para que no ocurra agrietamiento por soldadura.
- 50 En un estado blando tal, la dureza de la superaleación es no más de 240 en dureza Vickers. Además, cuando la superaleación de la invención se usa en una planta de generación de energía eléctrica de vapor a presión ultra supercrítica operada a una temperatura de vapor de no menos de 700° C, puesto que es esperable un efecto de envejecimiento de endurecimiento por precipitación debido a precipitación de partículas finas de la fase γ' durante la operación, incluso si la superaleación se comienza a usar como sometida a tratamiento de disolución, es posible obtener resistencia a la ruptura por fluencia casi tan elevada como la de la superaleación como si hubiera sido sometida a tratamiento de envejecimiento. Por tanto, es posible usar la superaleación como sometida a tratamiento de disolución sin necesidad de tratamiento de envejecimiento. No obstante, si la temperatura del tratamiento de disolución es inferior a 980° C, no se puede obtener suficiente resistencia a alta temperatura, puesto que los elementos que contribuyen a la precipitación no se disuelven suficientemente en una matriz. Por otro lado, si el tratamiento de solución se realiza a una temperatura que supera los 1.100° C, la superaleación se deteriora en resistencia y ductilidad debido al crecimiento de granos de cristal. Por tanto, la temperatura del tratamiento de
- 55
- 60
- 65

solución está determinada para ser 980 a 1.100° C.

5 Según lo demande la ocasión, es posible someter la superaleación a tratamiento de estabilización después del tratamiento de solución final. Aquí, el tratamiento de estabilización es un tratamiento térmico el cual es realizado a una temperatura de unos 800° C hasta unos 900° C durante varias horas para precipitar carburos de cromo y otros precipitados en juntas de granos de cristal mejorando de esta manera la ductilidad a la ruptura por fluencia de la superaleación.

10 Aunque partículas gruesas de la fase γ' forman granos internos por el tratamiento térmico de estabilización, puesto que las partículas son gruesas, el efecto de endurecimiento por precipitación es deficiente, el tratamiento de estabilización puede ser realizado en tanto en cuanto no ocurra ningún problema cuando se realice el trabajo de soldadura. Una temperatura preferible del tratamiento de estabilización es 830 a 880° C.

15 En este documento, el término "sin tratamiento de envejecimiento" se usa para un estado de la superaleación en el cual no ha sido sometida a un tratamiento de envejecimiento a una temperatura de desde no menos de 650 hasta no menos de 800° C durante no menos de una hora. Específicamente, el término "sin tratamiento de envejecimiento" se usa para un estado estructural metálico de la superaleación en el cual no hay precipitados gruesos de la fase γ' , derivados de tratamiento de envejecimiento, en una matriz de una fase austenítica, teniendo las partículas de dichos precipitados un tamaño de no menos de 20 nm y mejorando grandemente la resistencia de la aleación. Si las partículas gruesas de la fase γ' que tienen un tamaño de no menos de 20 nm precipitan en la matriz de fase austenítica, la matriz se endurece surgiendo de esta manera un riesgo de que la superaleación se deteriore en su soldabilidad.

25 Se hace notar que, por ejemplo, en el caso en el que un material de tamaño apropiado de la superaleación de base níquel de dilatación térmica baja de la invención es sometido a soldadura para producir un componente de caldera tubular, los presentes inventores confirmaron una propiedad estructural mantenida del componente de que no existen precipitados que tengan no menos de 20 nm de la fase γ' en el material base (es decir, en la matriz) excepto para una región soldada y una zona afectada por el calor del material.

30 EJEMPLO

Más abajo en este documento, con respecto a los ejemplos que siguen, se proporcionará una descripción detallada de la presente invención.

Ejemplo 1:

35 Lingotes de aleación de la aleación de la Invención n° 1 y 3 a 9, aleación de Comparación n° 11 y 12, y aleación Convencional n° 13), que tienen cada uno un peso de 10 kg, fueron preparados después de fundir en un horno de inducción al vacío.

40 La tabla 1 muestra composiciones químicas de las aleaciones de la Invención, las aleaciones de Comparación y la aleación Convencional.

Tabla 1

(% en peso)

Nº	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Al	Ti	Fe	Zr	B	Co	Al/(Al+0'56Ti)	Comentarios	
1	0'04	0'05	0'02	64'55	20'34	8'14	3'98	1'06	1'72	0'07	0'02	0'0062	--	0'52	Aleación de la invención	
2	0'03	0'03	0'01	67'29	19'87	9'89	--	1'19	1'58	0'05	0'05	0'0053	--	0'57		
3	0'02	0'02	0'01	66'11	20'69	9'71	--	1'23	1'47	0'69	0'04	0'0047	--	0'60		
4	0'03	0'02	0'01	67'49	19'07	10'30	--	1'57	1'39	0'06	0'05	0'0058	--	0'67		
5	0'05	0'04	0'03	66'20	22'36	7'29	0'4	1'26	1'63	0'73	--	0'0051	--	0'58		
6	0'03	0'03	0'02	66'40	19'21	11'50	--	0'94	1'74	0'12	--	0'0039	--	0'49		
7	0'02	0'05	0'05	62'39	19'27	15'41	--	1'18	1'53	0'09	--	0'0072	--	0'58		
8	0'04	0'01	0'02	65'17	21'06	9'39	--	1'73	1'41	1'13	0'03	0'0049	--	0'69		
9	0'03	0'02	0'01	66'21	20'60	10'81	--	1'11	1'12	0'08	--	0'0056	--	0'64		
11	0'04	0'04	0'02	67'78	19'47	9'86	--	0'47	1'54	0'77	--	0'0044	--	0'35		
12	0'03	0'02	0'01	67'16	19'39	10'30	--	1'82	0'98	0'28	--	0'0048	--	0'77		
13	0'05	0'11	0'06	52'81	22'29	9'21	--	1'23	0'43	1'2	--	0'0046	12'6	0'84		Aleación convencional

Nota 1: La marca "--" significa no añadido

Nota 2: Los residuales distintos de la cantidad de arriba son impurezas inevitables.

A partir de ahí, las aleaciones de la invención, aleaciones de comparación y aleación convencional son sometidas a forja en caliente para producir barras cuadradas de 30 mm y, subsiguientemente, a un tratamiento de disolución mediante mantenerlas a una temperatura de 1066° C durante 4 horas seguido de enfriamiento al aire.

5 Con respecto a la aleación de la invención nº 2 mostrada en la Tabla 1, se preparó un lingote de aleación que tiene un peso de aproximadamente 1 tonelada después de fundirlo en un horno de inducción al vacío seguido por una refusión por arco en vacío. El lingote fue sometido a tratamiento de recocido de homogeneización a una temperatura de 1.140° C seguido de un conformado en caliente para producir una barra que tenía un tamaño en sección transversal de 75 mm x 130 mm cuadrado, y seguido después por un tratamiento térmico de disolución de mantener la barra a una temperatura de 1.066° C durante 4 horas y el subsiguiente enfriamiento al aire.

10 Con el fin de comparación, después del tratamiento térmico de disolución mencionado de la aleación de la invención nº 2, ésta fue sometida a tratamiento de estabilización de mantenerla a una temperatura de 850° C durante 4 horas seguido por enfriamiento al aire, y a un tratamiento de envejecimiento a una temperatura de 760° C durante 16 horas seguido por un tratamiento subsiguiente de enfriamiento al aire.

15 Se muestrearon probetas recortando de los materiales de la aleación con el fin de realizar un ensayo de medida de la dureza y otros diferentes ensayos.

20 Primero, con respecto a las probetas de las barras cilíndricas que tenían cada una de ellas un diámetro de 5 mm y una longitud de 19'5 mm, se midió longitudinalmente un coeficiente de dilatación térmica como una función de la temperatura desde 30° C hasta 750° C con utilización de un aparato de medida de dilatación térmica diferencial mediante calentamiento de la respectiva probeta a una tasa de calentamiento de 10° C/min en una atmósfera de gas Ar.

25 A continuación, se muestrearon probetas para un ensayo de tracción y para un ensayo de ruptura por fluencia, recortando de los materiales de la aleación, y se realizaron el ensayo de tracción a una temperatura de 750° C y el ensayo de ruptura por fluencia a una temperatura de 750° C bajo una carga de 200 MPa.

30 Con respecto a las probetas según se sometieron al tratamiento térmico de disolución, se muestra en la Tabla 2 el resultado de una evaluación de características de las aleaciones. Además, con respecto a la aleación de la invención nº 2 después de ser sometida a un tratamiento térmico final de envejecimiento, se muestra en la Tabla 3 el resultado de una evaluación de características de las aleaciones.

Tabla 2

Nº	Coeficiente de dilatación térmica (RT-750°C) ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	Dureza (Hv)	Propiedades a la tracción a alta temperatura (750 °C)				Propiedades de ruptura por fluencia a 750 °C (200 MPa)		Comentarios
			Límite elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Reducción de área (%)	Tiempo de ruptura (h)	Reducción de área (%)	
1	147	202	414	667	291	38'7	2.921	49'6	Aleación de la invención
2	148	196	396	653	303	42'4	2.843	56'2	
3	148	193	393	649	31'6	43'6	2.792	58'7	
4	149	197	421	665	29'6	39'3	3.124	51'4	
5	150	191	364	636	32'8	44'1	2.247	59'8	
6	146	199	432	678	28'9	38'2	3.362	46'4	
7	141	208	419	672	27'4	37'6	3.576	45'7	
8	149	192	394	647	31'1	42'9	2.473	61'3	
9	148	191	367	638	33'4	44'2	2.239	61'8	
11	147	193	381	641	25'6	35'3	2.814	24'8	
12	149	194	338	612	35'8	45'9	1.822	57'4	
13	152	246	211	498	48'6	52'1	306	58'3	

Tabla 3

Nº	Coeficiente de dilatación térmica (RT-750°C) ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Dureza (Hv)	Propiedades a la tracción a alta temperatura (750 °C)				Propiedades de ruptura por fluencia a 750 °C (200 MPa)		Comentarios
			0.2% Limite elástico (MPa)	Dureza (MPa)	Alargamiento (%)	Reducción de área (%)	Tiempo de ruptura (h)	Reducción de área (%)	
2	148	303	629	793	44.6	42.2	2.937	43.5	Después de tratamiento de envejecimiento

Se puede entender de la Tabla 2 que cualquiera de las superaleaciones de la invención nº 1 a 9 tiene un coeficiente de dilatación térmica bajo. También, las superaleaciones de la invención muestran excelente resistencia a la tracción a alta temperatura 750° C si se compara con la de la aleación convencional nº 13, y tienen una ductilidad a un buen nivel. El tiempo para ruptura por fluencia de las superaleaciones de la invención es más largo que el de la aleación de comparación nº 12 y la aleación convencional nº 13, de forma que las superaleaciones de la invención tienen una resistencia a la ruptura por fluencia satisfactoria.

La máxima dureza Vickers (Hv) de las superaleaciones de la invención es 208 Hv haciendo posible de esta manera restringir la ocurrencia de grietas cuando se sueldan.

La ductilidad de ruptura por fluencia de las superaleaciones de la invención es mayor que la de la aleación de comparación nº 11. Por tanto, se aprecia que las superaleaciones de la invención tienen una resistencia a la ruptura por fluencia y una ductilidad de ruptura por fluencia satisfactorias si se compara con las aleaciones de comparación y convencional.

Además, revisando las Tablas 2 y 3, se aprecia que aunque la aleación de la invención nº 2 tiene una resistencia a la tracción ligeramente inferior a 750° C en un estado estructural de la aleación cuando se ha sometido al tratamiento térmico por disolución que la de otro estado estructural de la aleación después del tratamiento de envejecimiento, aquella tiene un coeficiente de dilatación térmica, resistencia a la ruptura por fluencia y ductilidad sustancialmente idénticos entre ambos tipos de estados tratados térmicamente. Por tanto, se apreciará que cuando la superaleación de la invención que se ha sometido al tratamiento por disolución se usa para calderas en las cuales las propiedades de coeficiente de dilatación térmica, resistencia a la ruptura por fluencia y ductilidad se consideran importantes, muestra propiedades satisfactorias sustancialmente idénticas a las de la superaleación cuando se ha sometido a tratamiento de envejecimiento y excelentes si se compara con las de la aleación convencional.

Ejemplo 2:

Con respecto a la aleación de la invención nº 2, se preparó una probeta tubular, la cual tiene un diámetro externo de 30 mm y un espesor de pared de 8 mm. Se sometió a un tratamiento de disolución a una temperatura de calentamiento de 1.066° C durante 4 horas seguido de un enfriamiento al aire y a un ensayo de soldadura a tope obteniendo de esta forma un componente de caldera. Una zona afectada por calor del componente de caldera después de la soldadura tenía una dureza Vickers de 239 Hv.

La soldadura fue llevada a cabo mediante un método de soldadura automática TIG con utilización de un alambre para soldadura disponible comercialmente hecho de una aleación de base Ni de alta resistencia. La Tabla 4 muestra una composición química del alambre para soldadura. La Tabla 5 muestra las condiciones reales de la soldadura. No se llevó a cabo ningún tratamiento térmico post-soldadura.

Tabla 4

(% en peso)

C	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Balance
0'07	20'3	20'0	5'9	2'2	0'5	Ni e impurezas inevitables

Tabla 5

Gas de protección	Argón
Intensidad de soldeo (pico/base)	160/55 a 195/90 A
Velocidad de soldeo	53 a 94 mm/min
Velocidad de alimentación de alambre para soldadura	400 a 740 mm/min

Después de soldar, una unión soldada fue sometida a un test de flexión lateral, en el cual el radio de flexión fue dos veces del espesor de pared y un ángulo de flexión fue 180 grados, de acuerdo con JIS-Z3122. En el ensayo de flexión, no se encontró ninguna grieta, de forma que el resultado del ensayo fue aceptable.

De acuerdo con una observación de una microestructura en una sección transversal de una unión soldada, no se observaron pequeños defectos ni grietas, de forma que la soldadura fue buena. Con respecto a un material base (es decir, una matriz) de la probeta para soldar excepto para la porción soldada y una zona afectada por el calor, aunque se hizo una observación de una microestructura con utilización de un microscopio electrónico con el fin de confirmar la existencia de precipitados de la fase γ' que tuvieran un tamaño de no menos de 20 nm, no se pudo observar ningún precipitado grueso de la fase γ' que tuviera un tamaño de no menos de 20 nm.

A continuación, una probeta para ensayo de tracción y una probeta para ensayo de ruptura por fluencia se

prepararon a partir de la probeta para soldadura de forma que se realizó un corte transversal de una porción de unión soldada con el fin de realizar un ensayo de tracción y un ensayo de ruptura por fluencia. Los ensayos fueron realizados a una temperatura de ensayo de 750° C, temperatura que fue seleccionada en la asunción de que el material de ensayo se usa para un supercalentador de una caldera operada a un nivel de temperatura de vapor principal de 700° C.

La Tabla 6 muestra un resultado del ensayo de tracción. La probeta de la unión soldada fracturó en una porción de metal soldado. Aunque la resistencia a la tracción de la probeta fue ligeramente inferior que la resistencia del material base mostrado en la Tabla 2, es prácticamente aceptable. Puesto que no hubo ninguna grieta de soldeo en la superficie de contacto entre la porción de metal soldado y el material base, ni en una porción afectada por el calor, se confirmó que no hay problema de soldabilidad.

Tabla 6

Temperatura de ensayo	Sección	Resistencia a la tracción	Comentarios
750° C	Unión soldada	594 MPa	La posición de la fractura está en el centro del metal soldado
	Material base	653 MPa	Aleación nº 2 de Tabla 1

La Tabla 7 muestra un resultado de ensayo de ruptura por fluencia.

La probetas de la unión soldada se fracturaron en la porción de metal soldado (en el caso de un temperatura de ensayo de 750° C y una tensión de 200 MPa) como en el caso del ensayo de tracción, y en el material base (en el caso de una temperatura de ensayo de 750° C y una tensión de 100 MPa). El tiempo de ruptura de las probetas fue ligeramente más corto que el del material base cuando es sometido al tratamiento de disolución. No obstante, a la luz de las propiedades de fluencia, puede considerarse que la porción soldada tiene sustancialmente la misma resistencia que la del material base. Puesto que algunas probetas fracturaron en el material base, se aprecia que la porción soldada no estaba deteriorada en sus propiedades mecánicas y era posible una buena soldadura. Además, puesto que no hubo ninguna grieta de soldeo en la superficie de contacto entre la porción de metal soldado y el material base, ni en una porción afectada por el calor, se confirmó que las probetas no tuvieron problema tampoco a la luz de la resistencia de ruptura por fluencia.

Tabla 7

Temperatura de ensayo, tensión	Sección	Tiempo de ruptura	Comentarios
750° C, 200 MPa	Unión soldada	2.079 h	La posición de la ruptura está en el centro del metal soldado
	Material base	2.843 h	Aleación nº 2 de Tabla 1
750° C, 140 MPa	Unión soldada	9.733 h	La posición de la ruptura está en el material base
	Material base	10.021 h	Aleación nº 2 de Tabla 1
800° C, 100 MPa	Unión soldada	2.603 h	La posición de la ruptura está en el material base
	Material base	2.714 h	Aleación nº 2 de Tabla 1

En este ejemplo, los ensayos de soldadura se realizaron con utilización del material de soldadura disponible comercialmente hecho de la aleación de base Ni, probando de esta manera que puede producirse una buena unión soldada a la luz de la resistencia a la tracción, resistencia a la ruptura por fluencia y una posición de soldadura así como desde un punto de vista metalúrgico. Aunque en el ensayo de tracción y en el ensayo de ruptura por fluencia de las uniones soldadas, algunas probetas fracturaron en la porción de metal soldado, las probetas que incluyen una en la cual la resistencia de la unión es ligeramente inferior que la del material base, esto se deriva de una resistencia del propio material de soldadura. Así, está claro que la resistencia de la unión soldada puede ser mejorada con utilización de un material de soldadura que tenga una resistencia mucho más alta.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

La superaleación de la invención es excelente en los puntos de un coeficiente de dilatación térmica bajo a una temperatura de no menos de 700° C, propiedades de tracción a alta temperatura a una temperatura de no menos de 700° C, propiedades de ruptura por fluencia a alta temperatura a una temperatura de no menos de 700° C, y soldabilidad. De este modo, la superaleación es aplicable a calderas de vapor a presión ultra supercrítica para las cuales está sometida indispensablemente a soldadura y debe tener resistencia a la fatiga térmica elevada y propiedades de ruptura por fluencia satisfactorias a una temperatura de no menos de 700° C.

REIVINDICACIONES

1.- Un método de producir un componente de caldera hecho de una superaleación de base níquel, superaleación de base níquel que consta de, en peso:

- 5
 no más de 0'2% de C,
 no más de 0'5% de Si,
 no más de 0'5% de Mn,
 10 a 24% de Cr,
 10
 al menos uno de Mo y W en una cantidad en términos de una ecuación de "Mo + 0'5W" = 5 a 17%,
 0'5 a 2'0 de Al,
 1'0 a 3'0% de Ti,
 no más de 10% de Fe,
 15
 al menos uno de B y Zr en cantidades de hasta 0'02% excluido cero de B y de hasta 0'2% excluido cero de Zr,
 opcionalmente no más de 0'05% de P,
 opcionalmente no más de 0'01% de S,
 opcionalmente no más de 0'01% de Mg,
 20
 opcionalmente no más de 0'01% de Ca,
 opcionalmente no más de 0'02% de O,
 opcionalmente no más de 0'05% de N,
 opcionalmente no más de 0'1% de elementos de tierras raras, y
 el balance de Ni e impurezas inevitables,

25 comprendiendo el método los pasos de:

- fundir la superaleación de base níquel;
 colar la superaleación de base níquel fundida para obtener un lingote;
 30 someter el lingote a conformado plástico de al menos uno de conformado en frío y conformado en caliente; y
 someter el producto conformado a tratamiento térmico de disolución a una temperatura de 980 a 1.100° C,
caracterizado por que
 un producto final obtenido no es sometido a tratamiento de envejecimiento, tiene una dureza Vickers de no
 más de 240 y tiene excelente resistencia a alta temperatura.

35 2.- El método de la reivindicación 1, con:

- 0'005 a 0'15 de C,
 15 a 24% de Cr,
 1'2 A 2'5% de Ti,
 40 no más de 5% de Fe,
 al menos uno de B y Zr en cantidades de 0'002 a 0'02% de B y de 0'01 a 0'2% de Zr, y
 el balance de 48 a 78% de Ni e impurezas inevitables.

45 3.- El método de la reivindicación 1 o 2, con:

- 0'5 a 1'7% de Al,
 1'2 A 1'8% de Ti,
 no más de 2% de Fe, y
 50 a 70% de Ni.

4.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que un valor definido por una ecuación de $Al/(Al + 0'56Ti)$ es 0'45 a 0'70.

55 5.- El uso de una superaleación de base níquel para producir un componente de caldera operada a una temperatura de vapor de no menos de 700° C, teniendo la superaleación una dureza Vickers de no más de 240 y excelente resistencia a alta temperatura y, que consta de, en peso:

- 60 no más de 0'2% de C,
 no más de 0'5% de Si,
 no más de 0'5% de Mn,
 10 a 24% de Cr,
 al menos uno de Mo y W en una cantidad en términos de una ecuación de "Mo + 0'5W" = 5 a 17%,
 0'5 a 2'0% de Al,
 1'0 a 3'0% de Ti,
 65 no más de 10% de Fe,
 al menos uno de B y Zr en cantidades de hasta 0'02% excluido cero de B y de hasta 0'2% excluido cero de

Zr,

opcionalmente no más de 0'05% de P,

opcionalmente no más de 0'01% de S,

opcionalmente no más de 0'01% de Mg,

opcionalmente no más de 0'01% de Ca,

opcionalmente no más de 0'02% de O,

opcionalmente no más de 0'05% de N,

opcionalmente no más de 0'1% de elementos de tierras raras, y

el balance de Ni e impurezas inevitables,

5

10

6.- Un componente de caldera que se puede obtener por el método según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que no existen precipitados de fase γ' que tengan un tamaño de no menos de 20 nm en una matriz de aleación de la superaleación de base níquel fuera de una porción soldada y en una zona afectada por el calor por la soldadura.

15