

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 077**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2009 PCT/SE2009/051266**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2010 WO10059105**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2009 E 09827818 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2367963**

54 Título: **Aleación basada en níquel formadora de óxido de aluminio**

30 Prioridad:

19.11.2008 SE 0802429

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

05.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HELANDER, THOMAS;
LUNDBERG, MATS y
JÖNSSON, BO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 593 077 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 basada en níquel formadora de óxido de aluminio

5 La presente invención se refiere a una aleación de níquel destinada para uso a altas temperaturas, tal como más de 900 °C. Específicamente, la presente invención se refiere a una aleación basada en níquel reforzada por dispersión aleada con aluminio que permite la formación de un óxido de aluminio estable en la superficie mediante lo cual la aleación tiene una buena resistencia a la oxidación. Además, la presente invención se refiere a un polvo de la aleación basada en níquel y al uso de la aleación basada en níquel.

Antecedentes en la técnica

10 Las aleaciones basadas en níquel aleadas con aluminio se usan en una diversidad de aplicaciones de alta temperatura, tales como en hornos de tratamiento térmico, dado que forman un óxido de aluminio estable y protector en la superficie. El óxido de aluminio a menudo tiene muy buena adhesión y no tiende a fragmentarse o caer de la superficie. Además, el óxido de aluminio tiene una baja tasa de crecimiento incluso a altas temperaturas. Por lo tanto, este tipo de aleaciones a menudo tiene una resistencia a la oxidación muy buena.

15 Las aleaciones basadas en níquel formadoras de óxido de aluminio se conocen por ser difíciles de fabricar, especialmente de trabajar en caliente. Un factor que contribuye fuertemente a esto es la fase intermetálica γ' (Ni_3Al) que se forma a temperaturas por debajo de aproximadamente 900 °C durante refrigeración/calentamiento lento, tal como durante tratamientos térmicos o durante trabajo en caliente. Esta fase intermetálica hace la aleación dura y quebradiza y por lo tanto difícil de trabajar. La precipitación de γ' también reduce la actividad del aluminio en la aleación y por lo tanto hace más difícil la formación del óxido de aluminio protector en la superficie.

20 Un ejemplo de una aleación basada en níquel formadora de óxido de aluminio se describe en el documento de Patente US 4.882.125. La aleación comprende un 27-35 % de Cr, un 2,5-5 % de Al y un 2,5-6 % de Fe. Se describe que los altos contenidos de aluminio reducen la tenacidad del material y que el contenido de Al debería ser al menos un 2,75 % con el fin de generar una buena protección de oxidación, pero preferiblemente no excedería un 4 % con el fin de no deteriorar la ductilidad. El documento de patente enseña además que altos contenidos de Fe deterioran las propiedades de oxidación, razón por la cual el contenido de hierro no debería exceder de un 6 %.

25 Otro ejemplo de una aleación basada en níquel formadora de óxido de aluminio se describe en el documento de Patente US 4.460.542. La aleación comprende un 14-18 % de Cr, un 4-6 % de Al y un 1,5-8 % de Fe. Este documento de patente enseña que adiciones de un 4-6 % de Al hacen las propiedades de oxidación superiores en comparación con las aleaciones basadas en níquel que forman óxido de cromo en la superficie. Además, en este documento de patente se desvela que el Fe tiene un efecto negativo en las propiedades de oxidación, razón por la cual el contenido de hierro debería ser como máximo un 8 %.

30 El documento de Patente WO 2004/067788 A1 describe otro ejemplo más de una aleación basada en níquel formadora de óxido de aluminio. En este caso, la aleación comprende un 15-40 % de Cr, un 1,5-7 % de Al y un 0,5-13 % de Fe. Se dice que los mejores resultados se consiguen cuando la aleación comprende un máximo de un 26,5 % de Cr, un máximo de un 11 % de Fe y un 3-6 % de Al.

35 El documento de Patente WO 00/34541 A1 describe una aleación basada en níquel que comprende un 19-23 % de Cr, un 3-4,4 % de Al y un 18-22 % de Fe. La aleación se destina para uso a altas temperaturas. El documento de Patente WO 00/34541 A1 describe que una combinación de un 19-23 % de Cr y un 3-4 % de Al es crítica para la formación de la capa protectora de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. La aleación basada en níquel se refuerza por precipitación de un 1 a un 5 por ciento en moles de Cr_7C_3 granular que se dice que se consigue mediante un tratamiento térmico de 24 horas. La aleación se produce por fusión tal como fusión al vacío, moldeado y conformado en formas de ingeniería convencionales, tales como varillas, barras, etc. Esta aleación muestra buena resistencia a la oxidación hasta 1000 °C.

40 El documento de Patente US 4.261.767 describe una aleación basada en Ni-Cr que es resistente a la oxidación a alta temperatura.

45 También se conocen previamente aleaciones formadoras de óxido de aluminio ferríticas basadas en hierro. Sin embargo, este tipo de aleaciones a menudo tiene una baja resistencia mecánica a altas temperaturas. Por lo tanto, a menudo se añaden partículas pequeñas para aumentar la resistencia a la fluencia del material. Esto se describe, por ejemplo, en Metals Handbook, 10ª edición, volumen 2, página 943. Otro problema con este tipo de aleaciones es que su ductilidad a temperatura ambiente a menudo es muy baja lo que hace la soldadura más difícil. Con el fin de conseguir una soldadura fiable en un material ferrítico, a menudo se requiere un calentamiento previo del material que se va a soldar hasta al menos 200 °C. En muchos casos, también se requiere un recocido para aliviar tensiones a 750-850 °C después de la soldadura.

Sumario de la invención

55 El objetivo de la presente invención es conseguir una aleación con excelente resistencia a la oxidación a altas

ES 2 593 077 T3

temperaturas, específicamente de aproximadamente 900 °C a al menos aproximadamente 1250 °C, y que aún tenga una buena trabajabilidad en caliente y una buena resistencia a la fluencia.

El objetivo identificado anteriormente se consigue mediante una aleación basada níquel reforzada por dispersión que comprende en porcentaje en peso (% en peso)

| | | |
|----|---|------------|
| 5 | C | 0,05-0,2 |
| | Si | 1,5 máximo |
| | Mn | 0,5 máximo |
| | Cr | 15-20 |
| | Al | 4-6 |
| 10 | Fe | 15-25 |
| | Co | 10 máximo |
| | N | 0,03-0,15 |
| | O | 0,5 máximo |
| | uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ta, Zr, Hf, Ti y Nb | 0,25-2,2 |
| 15 | uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en metales de tierras raras (REM) 0,5 máximo, resto Ni e impurezas que aparecen normalmente. | |

20 La aleación basada en níquel de acuerdo con la presente invención es austenítica y tiene una resistencia a la oxidación muy buena, especialmente a altas temperaturas, tales como más de 900 °C. La resistencia a la oxidación es elevada incluso a temperaturas de aproximadamente 1100 °C. Dado que la presente aleación forma un óxido de aluminio estable en la superficie, se puede usar incluso a temperaturas superiores a aquellas en las que los materiales formadores de óxido de cromo sufren una amplia oxidación, es decir, más de aproximadamente 1150 °C.

25 Se ha descubierto que por adición de contenidos relativamente altos de Fe a una aleación basada en níquel formadora de óxido de aluminio es posible reducir la estabilidad de la fase intermetálica γ' lo que a su vez hace más fácil fabricar y trabajar la aleación. Una reducción de la estabilidad de γ' hace más lenta la formación de tales precipitaciones para una tasa de enfriamiento dada, lo que facilita el trabajo en caliente de la aleación. Esto también conduce a un riesgo reducido de actividad reducida de Al, lo que a su vez asegura que se pueda formar un óxido de aluminio estable y resistente a la oxidación en la superficie de la aleación.

30 La aleación basada en níquel de acuerdo con la invención es más dúctil a temperatura ambiente que las aleaciones formadoras de óxido de aluminio ferríticas. Por lo tanto, el calentamiento previo o el mantenimiento de la aleación caliente antes de la soldadura es innecesario y se puede evitar el recocido posterior para aliviar tensiones. Por consiguiente, la aleación basada en níquel de acuerdo con la invención permite un procedimiento de soldadura facilitado en comparación con las aleaciones formadoras de óxido de aluminio ferríticas.

35 La aleación basada en níquel de acuerdo con la invención está reforzada por dispersión. Esto se consigue mediante la adición de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ta, Zr, Hf, Ti y Nb. Estos elementos forman partículas reforzadoras por dispersión con C y/o N y opcionalmente O añadido. La dispersión contribuye a la resistencia mecánica y da a la aleación una excelente resistencia a la fluencia incluso a altas temperaturas sin perjudicar la trabajabilidad en caliente de la aleación.

40 La aleación basada en níquel se produce por medio de metalurgia en polvo. Los procesos de fabricación metalúrgicos en polvo dan como resultado un material solidificado rápidamente en donde las fases quebradiza es no tienen tiempo de formarse y no se desarrollan grandes variaciones de composición por segregación. Por lo tanto, una mezcla de polvo solidificado rápidamente se volverá un cuerpo metálico con una composición básicamente homogénea y una distribución básicamente regular de partículas de dispersión muy pequeñas.

45 Un polvo producido de la aleación basada en níquel comprenderá partículas reforzadas por dispersión como se ha descrito anteriormente, que hará que el producto producido del polvo tenga excelentes propiedades mecánicas, especialmente a altas temperaturas. Además, el polvo de la aleación basada en níquel permite, además de la fabricación de formas tradicionales tales como tubo, varilla, alambre, placa y fleje, también la fabricación de componentes sólidos con geometría compleja. Además, si se desea, se pueden fabricar fácilmente materiales compuestos en donde se incorpora la aleación basada en níquel, por ejemplo con el fin de producir un producto final con un primer componente portador de carga y con un segundo componente resistente a la corrosión.

50 La aleación basada en níquel de acuerdo con la invención es especialmente adecuada para su uso a altas

temperaturas, tales como más de 900 °C y hasta al menos 1250 °C, y especialmente en aplicaciones en donde la carga mecánica del material se puede volver elevada. Además, la aleación de acuerdo con la invención es adecuada para su uso en ambientes con altos requisitos de buena resistencia a la oxidación. Algunos ejemplos de aplicaciones adecuadas son como materiales de construcción para hornos de tratamiento térmico, en rodillos para hornos de solera de rodillo, como tubos de mufla para recocido en atmósfera protectora, como material de construcción para elementos de calentamiento, material de cámara de combustión en turbinas de gas, como intercambiadores de calor de gas a gas, por ejemplo en la industria de fabricación de vidrio o en turbinas de gas, como cintas de transporte tejidas a partir de alambre destinadas a hornos de tratamiento térmico, en tubos de radiación para calentamiento en hornos de tratamiento térmico o como tubos protectores para termopares.

10 **Breve descripción de los dibujos**

- Figura 1 a muestra el resultado de una simulación del efecto del contenido de Ni en la estabilidad de fase a diferentes temperaturas.
- Figura 1 b muestra la influencia de contenidos variables de Al y Fe en la estabilidad mínima de γ' .
- Figura 1 c muestra la influencia de contenidos variables de Al y Cr en la estabilidad mínima de γ' .
- 15 Figura 2 muestra el resultado de una simulación del efecto del contenido de Fe en la estabilidad de aluminuros de níquel.
- Figura 3 muestra el resultado de una simulación del efecto del contenido de Al en la estabilidad de aluminuros de níquel.
- Figura 4 muestra el resultado de una simulación del efecto de Co en la estabilidad de aluminuros de níquel.
- 20 Figura 5 muestra el resultado del ensayo de extracción de ejemplos de la aleación de acuerdo con la invención.
- Figura 6 muestra el límite elástico de seis series diferentes de acuerdo con la invención a temperatura ambiente, 500 °C y 600 °C.
- Figura 7 muestra la resistencia a la tracción de seis series diferentes de acuerdo con la invención a temperatura ambiente, 500 °C y 600 °C.
- 25 Figura 8 muestra en el alargamiento de rotura de seis series diferentes de acuerdo con la invención a temperatura ambiente, 500 °C y 600 °C.
- Figura 9 muestra el resultado del ensayo de oxidación en aire a 1000 °C de ocho series diferentes de acuerdo con la invención y dos materiales comparativos.
- 30 Figura 10 muestra el resultado del ensayo de oxidación en aire a 1100 °C de ocho series diferentes de acuerdo con la invención y dos materiales comparativos.
- Figura 11 muestra una fotografía de la microestructura de la Serie A tomada en SEM.
- Figura 12a muestra la distribución de tamaño de carbonitruros precipitados en la Serie A.
- Figura 12b muestra la distribución de tamaño de precipitados en las Series A-D.
- Figura 13 muestra el resultado del ensayo de fluencia de composiciones que no están reforzadas por dispersión.
- 35 Figura 14 muestra el resultado del ensayo de oxidación en aire a 1100 °C de cuatro composiciones que no están reforzadas por dispersión.

Descripción detallada

Como se ha mencionado anteriormente, las aleaciones basadas en níquel aleadas con aluminio se consideran generalmente difíciles de trabajar en caliente. Un factor importante es que existe solo una ventana de temperatura limitada entre la fusión de la aleación y la precipitación de fases intermetálicas no deseadas, tales como aluminuros de níquel. Los elementos de la aleación Al y Cr son ambos beneficiosos para la resistencia a la oxidación pero hacen la aleación basada en níquel difícil de trabajar dado que aumentan la estabilidad de los aluminuros de níquel y por lo tanto reducen la ventana de temperatura para el trabajo en caliente de la aleación. La trabajabilidad en caliente de la aleación es un factor muy importante para permitir que los productos de la misma se puedan producir de forma sencilla y económica. Se ha descubierto que la aleación de acuerdo con la presente invención tiene una ventana de temperatura aumentada para el trabajo en caliente como resultado de su composición que da a la aleación una buena trabajabilidad en caliente.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que una adición relativamente alta de Fe a una aleación basada en níquel con un 4-6 % de Al y un alto contenido de Cr reduce la estabilidad de la fase intermetálica γ' . Las

precipitaciones de la fase γ' mejoran la resistencia a la fluencia a bajas temperaturas pero hacen la producción más difícil dado que la aleación se vuelve dura y quebradiza con contenidos demasiado elevados de γ' . Además, γ' reduce la actividad del Al en la aleación lo que hace la formación del óxido de aluminio protector en la superficie más difícil. Para una aleación destinada a uso a altas temperaturas, tal como más de 900 °C, es por consiguiente importante reducir el contenido de γ' , que se consigue mediante la composición de la aleación de acuerdo con la presente invención.

Además, las precipitaciones de γ' en las aleaciones basadas en níquel formadoras de óxido de aluminio conocidas previamente no son estables por encima de aproximadamente 1000 °C mediante lo cual su influencia en la resistencia a la fluencia cesa durante el uso de tales aleaciones por encima de esta temperatura. La aleación de acuerdo con la presente invención comprende un contenido mínimo de γ' y además se destina principalmente a uso a altas temperaturas donde por consiguiente existe un riesgo de disolución de γ' . Por lo tanto, con el fin de mantener la resistencia a la fluencia de la aleación se refuerza por dispersión. Esto se consigue sobre todo mediante los componentes seleccionados de carbono y nitrógeno y posiblemente oxígeno en combinación con los contenidos seleccionados de Ta, Zr, Hf, Ti y Nb. Es posible producir la aleación mediante procesos de producción por fusión convencionales, pero en ese caso el refuerzo por dispersión sería insuficiente si se consiguiera. Por lo tanto, la aleación se produce por medio de metalurgia en polvo. Después de eso, los componentes sólidos se pueden fabricar a partir del polvo producido por compactación de acuerdo con técnicas conocidas previamente tales como prensado isostático en caliente (HIP) o prensado isostático en frío (CIP). Si fuera necesario, después de eso el componente sólido fabricado se puede trabajar adicionalmente, por ejemplo por laminado, extrusión o estiramiento con el fin de conseguir la forma de producto deseada. También es posible producir geometrías complejas directamente a partir del polvo por medio de sinterización.

La composición de la presente aleación y el hecho de que está reforzada por dispersión han dado como resultado una aleación basada en níquel que tiene una excelente resistencia a la oxidación incluso a temperaturas tan altas como al menos 1100 °C, es relativamente fácil de trabajar en caliente y tiene una buena resistencia a la fluencia.

De acuerdo con una realización preferible de la aleación de níquel reforzada por dispersión de acuerdo con la invención, las partículas dispersas tienen un diámetro medio de menos de 1 μm , preferiblemente menos de 500 nm. Los mejores resultados se consiguen cuando las partículas dispersas tienen un diámetro medio de 50-200 nm.

De acuerdo con una realización preferible más de la aleación de níquel reforzada por dispersión de acuerdo con la invención, más de un 85 % de las partículas dispersas deberían tener un diámetro menor o igual de 300 nm.

A continuación, se discutirá posteriormente el efecto de los diversos elementos en las propiedades de la aleación, en donde todos los contenidos dados son en porcentaje en peso.

Carbono

El carbono en forma libre estará en ubicaciones intersticiales en la estructura cristalina y de ese modo fijará la movilidad de dislocaciones a temperaturas de hasta a aproximadamente 400-500 °C. El carbono también forma carburos con otros elementos de la aleación tales como Ta, Ti, Hf, Zr y Nb. En una microestructura con carburos finamente dispersos, estos carburos proporcionan obstáculos para el movimiento de dislocación y tienen efecto incluso a altas temperaturas. El carbono es un elemento esencial para mejorar la resistencia a la fluencia de la aleación dado que la movilidad de dislocación es el mecanismo que genera el alargamiento por fluencia. Sin embargo, un contenido demasiado elevado de C conducirá a que la aleación se vuelva difícil de trabajar en frío debido a un deterioro de la ductilidad a temperaturas inferiores, tales como por debajo de 300 °C. Por lo tanto, la aleación comprende un 0,05-0,2 % de C.

Silicio

El silicio puede estar presente en la aleación en contenidos de hasta un 1,5 %. El silicio en contenidos demasiado altos puede conducir, en las aleaciones basadas en níquel, a un aumento del riesgo de precipitaciones de siliciuros de níquel, que tienen un efecto quebradizo en este tipo de aleación. Los resultados del ensayo de fluencia de aleaciones similares han mostrado que el tiempo de vida de fluencia, es decir, el tiempo hasta la rotura por fluencia, se reduce con contenidos de Si cercanos a un 1,5 %. Sin embargo, no se conoce la razón de esto. A pesar de esto, el contenido de Si debería ser preferiblemente como máximo un 1 %. De acuerdo con una realización preferible, la aleación solo comprende contenidos de impureza de Si, es decir, hasta un 0,3 %.

Manganeso

El manganeso está presente en la aleación como impureza. Es probable que se pueda permitir hasta un 0,5 % sin afectar negativamente a las propiedades de la aleación, por lo que la aleación comprende como máximo un 0,5 % de Mn. De acuerdo con una realización preferible, la aleación solo comprende contenidos de impureza de Mn, es decir, hasta un 0,2 %.

55

Cromo

5 El cromo es un elemento que durante un largo período de tiempo ha sido el elemento principal cuando se va a crear una capa de óxido densa y protectora. Menos de un 15 % de Cr en una estructura austenítica tiende a producir un óxido que no cubre completamente la superficie y que no es denso y por consiguiente produce una resistencia a la oxidación insuficiente en la aleación. También existe el riesgo de que el material más cercano al óxido se reduzca en Cr de un modo tal que no se puedan recuperar los daños en el óxido dado que no existe suficiente Cr para formar óxido nuevo.

10 Sin embargo, una aleación basada en níquel que comprende un 4 % de Al no debería comprender más de aproximadamente un 20 % de Cr ya que un mayor contenido aumenta el riesgo de formación de fases γ' y β . (Esto se mostrará posteriormente, por ejemplo, por referencia a la Figura 1c, calculado para una aleación que comprende aproximadamente un 19 % de Fe).

15 Por lo tanto, con el fin de minimizar la presencia de las fases γ' y β , la aleación comprende un máximo de un 20 % de Cr. También puede existir el riesgo de formación de otras fases no deseadas, tales como fase σ y ferrita rica en cromo, con contenidos demasiado altos de Cr. Sin embargo, el Cr en altos contenidos también puede estabilizar los aluminuros de níquel.

Por lo tanto, la aleación comprende un 15-20 % de Cr, preferiblemente un 17-20 % de Cr. Los mejores resultados se consiguen cuando la aleación comprende un 17-19 % de Cr.

Aluminio

20 El aluminio es un elemento que genera una capa de óxido mucho más densa y más protectora en comparación con el Cr. Sin embargo, el aluminio no puede reemplazar al Cr dado que la formación del óxido de aluminio es más lenta que el óxido de cromo a temperaturas inferiores. La aleación comprende al menos un 4 % de Al, preferiblemente en más de un 4 % de Al, lo que asegura una resistencia a la oxidación suficiente a altas temperaturas y que el óxido cubra la superficie completamente. El contenido relativamente alto de Al proporciona una resistencia a la oxidación excelente incluso a temperaturas de aproximadamente 1100 °C. Con contenidos de Al por encima de un 6 % existe el riesgo de formación de tal cantidad de fases intermetálicas en una matriz basada en níquel que la ductilidad del material se deteriora considerablemente (esto también se discutirá posteriormente por referencia a la Figura 3). Por lo tanto, la aleación debería comprender un 4-6 % de Al, preferiblemente > 4-5,5 %, más preferiblemente > 4-5,2 % de Al.

Hierro

30 Se ha mostrado que, de acuerdo con la presente invención, contenidos relativamente altos de Fe en una aleación basada en níquel formadora de óxido de aluminio pueden tener efectos positivos. Las adiciones de Fe generan una estructura metálica que es energéticamente desfavorable para la formación de γ' fragilizante, lo que a su vez conduce a la reducción considerable del riesgo de que la aleación se vuelva dura y quebradiza. Por consiguiente, mejora la trabajabilidad. Por lo tanto, la aleación comprende al menos un 15 % de Fe. Sin embargo, altos contenidos de hierro pueden conducir a la formación de fases no deseadas. Por lo tanto, la aleación no comprende a más de un 25 % de Fe.

Además, con contenidos de Fe por encima de aproximadamente un 21-22 %, aumenta el riesgo de formación de fase β (NiAl), que en algunos casos puede ser fragilizante. (Esto se mostrará posteriormente, por ejemplo, por referencia a las Figuras 1b y 2).

40 Por lo tanto, preferiblemente, la aleación debería comprender un 16-21,5 % de Fe. De acuerdo con una realización preferible, la aleación comprende un 17-21 % de Fe.

Níquel

45 La aleación de acuerdo con la invención es una aleación basada en níquel. El níquel es un elemento que estabiliza una estructura austenítica en aleaciones y por lo tanto contrarresta la formación de algunas fases intermetálicas quebradizas, tales como la fase σ . La estructura austenítica de la aleación es beneficiosa, por ejemplo, cuando se va a soldar. La estructura austenítica también contribuye a la buena resistencia a la fluencia de la aleación a temperaturas elevadas. Esto podría ser el resultado de que la tasa de difusión es menor en una estructura austenítica que, por ejemplo, en una ferrítica.

De acuerdo con una realización, la aleación comprende un 52-62 % de Ni, preferiblemente un 52-60 % de Ni.

50 Cobalto

En algunas aleaciones comerciales, una parte del Ni se sustituye por Co con el fin de aumentar la resistencia mecánica de la aleación, lo que también se puede hacer en la aleación de acuerdo con la invención. Una parte del Ni de la aleación se puede reemplazar por una cantidad igual de Co. Esto aumenta la estabilidad del aluminuro BCC NiAl, que a continuación crece a expensas de γ' , lo que puede ser ventajoso en ciertos intervalos de temperatura.

Sin embargo, esta adición de Co se debe equilibrar frente a las propiedades de oxidación dado que la presencia de NiAl reducirá la actividad del Al y de ese modo perjudicará la capacidad para formar óxido de aluminio. La adición de Co también afectará al punto de fusión de la aleación. Por ejemplo, la adición de un 10 % de Co producirá una aleación con precipitaciones de NiAl que son estables hasta 950 °C pero disminuirá el punto de fusión en aproximadamente 20 °C. Por lo tanto, de acuerdo con una realización de la presente invención, el níquel se sustituye parcialmente por Co. Sin embargo, el contenido de Co no excederá de un 10 %.

Nitrógeno

Del mismo modo que el C, el N libre ocupa ubicaciones intersticiales en la estructura cristalina y por lo tanto fija la movilidad de dislocación a temperaturas hasta aproximadamente 400-500 °C. El nitrógeno también forma nitruros y/o carbonitruros con otros elementos de la aleación tales como Ta, Ti, Hf, Zr y Nb. En una microestructura en la que estas partículas están finamente dispersas, se producen obstáculos para la movilidad de dislocación, especialmente a altas temperaturas. Por lo tanto, se añade N con el fin de mejorar la resistencia a la fluencia de la aleación. Sin embargo, cuando se añade N a aleaciones aleadas con aluminio, el riesgo de formación de nitruros de aluminio secundarios es alto y, por lo tanto, la presente aleación basada en níquel tiene un contenido de N muy limitado. La aleación comprende un 0,03-0,15 % de N, preferiblemente un 0,05-0,15 % de N, más preferiblemente un 0,05-0,10 % de N.

Oxígeno

El oxígeno puede estar presente en la presente aleación ya sea en forma de impureza, o como una adición activa de hasta un 0,5 %. El oxígeno puede contribuir a aumentar la resistencia a la fluencia de la aleación por formación de pequeñas dispersiones de óxido junto con Zr, Hf, Ta, y Ti que, cuando están finamente distribuidas en la aleación, mejoran su resistencia a la fluencia. Estas dispersiones de óxido tienen mayor temperatura de disolución que los carburos y nitruros correspondientes, por lo que el oxígeno es una adición preferible para uso a altas temperaturas. El oxígeno también puede formar dispersiones con Al, los elementos del grupo 3 de la tabla periódica, Sc, Y y La así como los catorce lantánidos, y de la misma manera que con los elementos identificados anteriormente, por lo que contribuye a una mayor resistencia a la fluencia de la aleación. De acuerdo con una realización preferible, la aleación comprende 200-2000 ppm de O, preferiblemente 400-1000 ppm de O.

Tantalio, hafnio, circonio, titanio y niobio

Los elementos del grupo que consiste en Ta, Hf y Zr forman partículas muy pequeñas y estables con carbono y nitrógeno. Son estas las partículas que, si están finamente dispersas en la estructura, ayudan a fijar el movimiento de dislocación y de ese modo aumentan la resistencia a la fluencia, es decir, proporcionan el refuerzo por dispersión. También es posible conseguir este efecto por adición de Ti. Sin embargo, las adiciones de Ti pueden conducir en ocasiones a problemas, especialmente durante la producción metalúrgica en polvo de la aleación, dado que forma carburos y nitruros ya en el fundido antes de la atomización, lo que a su vez puede obstruir el orificio durante la atomización.

El niobio también forma dispersiones estables con C y/o N y por lo tanto se puede añadir de forma adecuada a la aleación de acuerdo con la invención.

La aleación comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ta, Zr, Hf Ti y Nb en una cantidad de un 0,25-2,2 %, preferiblemente un 0,3-1,5 %, más preferiblemente un 0,6-1,5 %.

La aleación comprende preferiblemente tal cantidad de los elementos Ta, Zr, Hf, Ti y Nb que básicamente todo el C y el N está unido a estos elementos. Esto asegura, por ejemplo, que el riesgo de formación de carburos de cromo durante el uso a alta temperatura de la aleación se reduzca considerablemente.

De acuerdo con una realización preferible, la aleación comprende un 0,1-0,5 % de Hf. De acuerdo con otra realización, la aleación comprende un 0,05-0,35 % de Zr. De acuerdo con otra realización más, la aleación comprende un 0,05-0,5 % de Ta. De acuerdo con otra realización más, la aleación comprende un 0,05-0,4 % de Ti. De acuerdo con otra realización más, la aleación comprende un 0,1-0,8 % de Nb.

Metales de tierras raras (REM)

Los metales de tierras raras (REM) se refieren en este contexto a los elementos del grupo tres de la tabla periódica, Sc, Y, y La así como los catorce lantánidos. Los REM afectan a las propiedades de oxidación por dopado del óxido formado. Un exceso de aleación de estos elementos a menudo da un óxido que tiende a fragmentarse de la superficie y una adición demasiado baja de estos elementos tiende a dar un óxido con una adhesión más débil a la superficie metálica. La aleación comprende uno o más elementos del grupo que consiste en REM en un contenido de hasta un 0,5 % en total, preferiblemente 0,05-0,25 %. De acuerdo con una realización preferible, se añade itrio a la aleación en una cantidad de un 0,05-0,25 %.

La aleación basada en níquel de acuerdo con la invención también puede comprender impurezas que aparecen normalmente como resultado de la materia prima usada o el proceso de fabricación seleccionado. Algunos ejemplos

de impurezas son Ca, S y P.

La aleación basada en níquel reforzada por dispersión tiene una resistencia a la oxidación muy buena, entre otras causas como resultado de los contenidos de Al y Cr. También tiene propiedades mecánicas muy buenas, tales como límite elástico y resistencia a la tracción así como ductilidad. Tiene muy buena trabajabilidad, especialmente trabajabilidad en caliente, lo que hace fácil fabricar productos, por ejemplo, por extrusión en caliente o laminado en caliente.

La aleación basada en níquel identificada anteriormente está destinada principalmente a uso a altas temperaturas. Algunos ejemplos de aplicaciones en donde la aleación es especialmente adecuada son materiales de construcción para hornos de tratamiento térmico, rodillos para hornos de solera de rodillo, tubos de mufla para recocido en atmósfera protectora, material de construcción para elementos de calentamiento, material de cámara de combustión en turbinas de gas, intercambiadores de calor de gas a gas, por ejemplo en la industria de fabricación de vidrio o en turbinas de gas, reactores tubulares en procesos de alta temperatura, cintas de transporte tejidas a partir de alambre destinadas a hornos de tratamiento térmico, tubos de radiación para calentamiento en hornos de tratamiento térmico o tubos protectores para termopares.

15 Simulación

Se ha estudiado la estabilidad de fases para diferentes composiciones de aleación y temperaturas mediante simulaciones termodinámicas usando el software Thermo-Calc. Se usó para las simulaciones una base de datos termodinámica para aleaciones basadas en níquel denominada "NiFe-Super version 4". Se conoce habitualmente que este tipo de cálculos corresponde bien en la mayoría de los casos con la realidad.

Se estudió la influencia del hierro en la estabilidad de aluminuros de níquel β (NiAl) y γ' (Ni₃Al), y la estabilidad de α (ferrita rica en cromo). Los cálculos se realizaron para un contenido de cromo de un 18 % en peso y un contenido de aluminio de un 4,5 % en peso. El resultado para la simulación en donde se había variado la temperatura y el contenido de níquel se muestra en la Figura 1. A lo largo del eje x el hierro se reemplaza por el níquel en la aleación.

Estas simulaciones han mostrado que existe un área para una aleación con un 4,5 % en peso de Al y un 18 % en peso de Cr donde la estabilidad de γ' tiene un mínimo. El mínimo está en un 58 % en peso de Ni y con un contenido de hierro de aproximadamente un 19 % en peso y está indicado en la figura con un círculo punteado. Contenidos inferiores de Fe aumentan la estabilidad de γ' mientras que contenidos mayores producen la formación de aluminuro de níquel β (NiAl).

Las composiciones alrededor de este mínimo dan un intervalo de temperatura amplio entre la fusión de la aleación y la precipitación de aluminuros de níquel y por lo tanto facilitan la trabajabilidad en caliente como se ha explicado anteriormente.

Se ha estudiado la influencia de las variaciones en el contenido de Al y Cr en el mínimo identificado anteriormente. Al variar el contenido de Al entre un 4 y un 6 % y ajustando al mismo tiempo el contenido de Fe de un modo tal que se consiga el mínimo en la estabilidad de γ' , se puede calcular la Figura 1b. La Figura 1b muestra la forma en la que el mínimo se mueve cuando varían los contenidos de Fe y Al. El mínimo se mueve a lo largo de la línea de la figura al mismo tiempo que cambia la temperatura. Es evidente a partir de la figura que el aumento del contenido de Al reduce la cantidad de Fe necesaria para conseguir el mínimo. Además, la temperatura aumenta para el mínimo desde 814 °C en la marca 1 a 953 °C en la marca 9.

La Figura 1c muestra el mismo tipo de cálculo que en la Figura 1b pero en donde se han variado los contenidos de Cr y Al y el contenido de Fe se mantiene en aproximadamente un 19 %. Es evidente a partir de la figura que el aumento del contenido de Al reduce la cantidad de Cr necesaria para conseguir el mínimo. Además, la temperatura aumenta desde 815 °C en la marca 1 a 951 °C en la marca 10.

En la Figura 2, se muestra la influencia de diferentes contenidos de hierro en la estabilidad de aluminuros de níquel, ferrita y austenita. La composición fue en este caso un 18 % en peso de Cr, un 4,5 % en peso de Al, siendo el resto Ni con tres contenidos de hierro diferentes de un 16 % en peso, un 19 % en peso y un 22 % en peso, respectivamente. La menor temperatura de disolución para los aluminuros de níquel se obtuvo para el contenido de Fe de un 19 %. En el mayor contenido de Fe, β es estable mientras que el menor contenido de Fe aumenta la estabilidad de γ' que da como resultado una mayor temperatura de disolución.

En la Figura 3, se muestra la influencia de diferentes contenidos de Al en la estabilidad de los aluminuros de níquel y la ferrita. La composición fue en este caso un 18 % en peso de Cr, un 19 % en peso de Fe, siendo el resto Ni con cuatro contenidos diferentes de Al de un 4 % en peso, un 4,5 % en peso, un 5 % en peso y un 6 % en peso, respectivamente. El aumento de los contenidos de Al aumenta la temperatura de disolución para los aluminuros de níquel. En el contenido de Al de un 6 %, la fase intermetálica β es estable hasta temperaturas de aproximadamente 1100 °C. El aumento de los contenidos de Al aumenta la estabilidad de la ferrita en intervalos de temperatura inferiores, por debajo de aproximadamente 800 °C.

Simulación del efecto de adición de cobalto

5 Con el fin de investigar el efecto que podría tener el cobalto en la aleación, se realizaron simulaciones usando el software Thermo-Calc. Se usó para las simulaciones una base de datos termodinámica para aleaciones basadas en níquel denominada "NiFe-Super version 4". Los cálculos se realizaron con una composición de partida de un 18 % de Cr, un 19 % de Fe, un 4,5 % de Al, siendo el resto Ni. El níquel se sustituyó con un 5, 10, y 15 % de Co en la composición de partida y se calculó la fracción equilibrada de precipitaciones en función de la temperatura. Se estudió la influencia del Co en la estabilidad de los aluminuros de níquel β (NiAl) y γ' (Ni₃Al), α (ferrita rica en cromo) así como en la fase σ . El resultado se muestra en la Figura 4.

10 Los cálculos muestran que las adiciones de Co aumentan la temperatura de disolución para aluminuros de níquel. Las adiciones de Co también aumentan la estabilidad del aluminuro de níquel β con respecto a γ' . En los dos mayores contenidos de Co existe también el riesgo de precipitaciones de fase σ a temperaturas por debajo de aproximadamente 650 °C. Se puede usar hasta un 10 % en peso de Co en la aleación para usos a temperaturas superiores a 950 °C.

Ensayo de tracción

15 Se produjeron diversas composiciones de la aleación de acuerdo con la invención por medio de metalurgia en polvo y se compactaron mediante prensado isostático en caliente seguido de extrusión en caliente y posterior inactivación con agua. Las composiciones de las diferentes series se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

| Serie | 1 | 2 | A | B | C | D | E | F |
|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C | 0,05 | 0,14 | 0,072 | 0,083 | 0,11 | 0,17 | 0,12 | 0,12 |
| Si | 0,05 | 0,10 | 0,09 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,08 | 0,09 |
| Mn | 0,06 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,06 | 0,06 | 0,10 | 0,09 |
| Fe | 19,0 | 18,8 | 18,8 | 18,8 | 19,1 | 19,1 | 19,8 | 21,0 |
| Cr | 18,2 | 17,7 | 17,7 | 17,8 | 17,8 | 18,0 | 18,0 | 18,1 |
| Ni | Resto | Resto | Resto | Resto | Resto | Resto | Resto | Resto |
| Al | 4,50 | 4,54 | 4,80 | 4,59 | 4,64 | 4,66 | 4,59 | 4,65 |
| Co | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,18 | 0,35 | 2,56 | 6,93 |
| Nb | <0,01 | 0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,24 | 0,57 | <0,01 | <0,01 |
| Ti | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,14 | 0,33 | <0,01 | 0,02 |
| Zr | <0,01 | 0,33 | 0,39 | 0,41 | 0,18 | 0,40 | 0,40 | 0,41 |
| Ta | <0,001 | 0,353 | 0,42 | 0,46 | 0,22 | 0,48 | 0,46 | 0,44 |
| Hf | 0,395 | 0,455 | 0,56 | 0,48 | 0,36 | 0,41 | 0,45 | 0,50 |
| Y | 0,273 | 0,285 | 0,26 | 0,21 | 0,26 | 0,21 | 0,19 | 0,13 |
| N | 0,071 | 0,072 | 0,068 | 0,071 | 0,068 | 0,067 | 0,077 | 0,077 |
| O | 0,025 | 0,034 | 0,0394 | 0,0345 | 0,0349 | 0,0238 | 0,0368 | 0,0290 |

| | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Ta+Zr+Hf+ | 0,395 | 1,148 | 1,37 | 1,35 | 1,14 | 2,19 | 1,31 | 1,37 |
| Ti+Nb | | | | | | | | |

5 El ensayo de tracción de las composiciones se llevó a cabo de acuerdo con la norma SS-EN 10002-1 a temperatura ambiente. Se sometieron a ensayo tres muestras de cada composición y los resultados del ensayo de tracción en forma del promedio de las tres muestras se muestran en la Tabla 2. Además, la Serie 1 también se sometió a ensayo directamente después de HIP (es decir, antes de extrusión).

Tabla 2

| Muestra | Límite elástico Rp _{0,2} [N/mm ²] | Límite elástico Rp _{1,0} [N/mm ²] | Resistencia a la tracción R _m [N/mm ²] | Alargamiento de rotura A [%] |
|--------------------|--|--|--|------------------------------------|
| 1 (después de HIP) | 400 | no analizado | 826 | 37 |
| 1 (extruida) | 389 | no analizado | 814 | 34 |
| 2 | 430 | no analizado | 877 | 32 |
| A | 492 | 548 | 963 | 35 |
| B | 501 | 557 | 971 | 35 |
| C | 530 | 587 | 989 | 34 |
| D | 538 | 602 | 1002 | 32 |
| E | 488 | 553 | 964 | 31 |
| F | 441 | 510 | 932 | 35 |

10 Los resultados muestran que la aleación de acuerdo con la invención tiene un buen alargamiento de rotura a temperatura ambiente que reduce el riesgo de formación de grietas durante el trabajo en caliente. Además, la aleación tiene un límite elástico que es mayor que numerosos aceros austeníticos y aleaciones basadas en níquel, que tienen generalmente un límite elástico de aproximadamente 200-300 MPa. Los resultados se pueden comparar, por ejemplo, con un acero de cromo-níquel austenítico con una composición nominal de un 0,07 % en peso de C, un 1,6 % en peso de Si, un 1,5 % en peso de Mn, un 25 % en peso de Cr, un 35 % en peso de Ni, un 0,16 % en peso de N, un 0,05 % en peso de Ce y siendo el resto Fe (correspondiente a UNS S35315), que tiene un límite elástico Rp_{0,2} de aproximadamente 260 MPa, una resistencia a la tracción R_m de aproximadamente 600 MPa y un alargamiento de rotura de aproximadamente un 35 %. Los resultados también se podrían comparar con un acero ferrítico formador de óxido de aluminio reforzada por dispersión conocido con el nombre comercial KANTHAL APMT® que tiene una composición nominal que comprende un 21 % en peso de Cr, un 5 % en peso de Al, un 3 % en peso de Mo, un máximo de un 0,7 % de Si, un máximo de un 0,4 % en peso de Mn, un máximo de un 0,08 % en peso de C, y que tiene un límite elástico Rp_{0,2} de aproximadamente 550 MPa, una resistencia a la tracción R_m de aproximadamente 750 MPa y un alargamiento de rotura de aproximadamente un 25 %.

15 Además, se realizó el ensayo de tracción a 500 °C y 600 °C respectivamente de las Series A-F dado en la Tabla 1 de acuerdo con la norma SS-EN 10002-5. Se sometieron a ensayo tres muestras de cada composición y los resultados del ensayo de tracción en forma del promedio de las tres muestras se muestran en la Tabla 3.

25 Los resultados del ensayo de tracción a 500 °C y 600 °C indican que la aleación de acuerdo con la invención tiene buenas propiedades mecánicas a alta temperatura y tiene un buen alargamiento de rotura a estas temperaturas. Esto, junto con los resultados satisfactorios de extrusión en caliente y laminación en caliente, indica que la aleación tiene una buena trabajabilidad en caliente.

Los resultados del ensayo de tracción de las Series 1 y 2 se muestran en la Figura 5 y los resultados del ensayo de tracción de las Series A-F se muestran en las Figuras 6 a 8.

Tabla 3

| Muestra | Límite elástico Rp _{0,2} a 500 °C [N/mm ²] | Resistencia a la tracción R _m a 500 °C [N/mm ²] | Alargamiento de rotura A a 500 °C [%] | Límite elástico Rp _{0,2} a 600 °C [N/mm ²] | Resistencia a la tracción R _m a 600 °C [N/mm ²] | Alargamiento de rotura A a 600 °C [%] |
|---------|--|--|---|--|--|---|
| A | 423 | 845 | 28 | 486 | 817 | 19 |
| B | 428 | 864 | 28 | 499 | 827 | 19 |
| C | 467 | 889 | 29 | 503 | 820 | 19 |
| D | 461 | 892 | 27 | 577 | 848 | 23 |
| E | 417 | 857 | 24 | 472 | 824 | 19 |
| F | 373 | 812 | 25 | 430 | 834 | 28 |

5 Ensayo de impacto

El ensayo de impacto se llevó a cabo en material producido a partir de los polvos metálicos de las series dadas en la Tabla 1. Las muestras se produjeron por prensado isostático en caliente (HIP) y posterior extrusión en caliente con inactivación en agua. El ensayo de acuerdo con la norma SS-EN 10045-1 se llevó a cabo a temperatura ambiente y se llevó a cabo en tres muestras de cada una de las composiciones. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

10 Tabla 4

| Serie | Muestra | Resistencia al impacto [J] | Valor promedio [J] |
|-------|---------|----------------------------|--------------------|
| 1 | 1 | 133 | 119 |
| | 2 | 106 | |
| | 3 | 117 | |
| 2 | 1 | 50 | 45 |
| | 2 | 42 | |
| | 3 | 44 | |
| A | 1 | 84 | 92 |
| | 2 | 91 | |
| | 3 | 102 | |

| | | | |
|---|---|----|----|
| B | 1 | 82 | 81 |
| | 2 | 92 | |
| | 3 | 68 | |
| C | 1 | 48 | 47 |
| | 2 | 46 | |
| | 3 | 48 | |
| D | 1 | 64 | 64 |
| | 2 | 64 | |
| | 3 | 64 | |
| E | 1 | 50 | 49 |
| | 2 | 50 | |
| | 3 | 46 | |
| F | 1 | 68 | 65 |
| | 2 | 64 | |
| | 3 | 62 | |

La resistencia al impacto para todas las series es bastante superior a los 27 J que se usa generalmente como valor límite entre un material dúctil y quebradizo.

Ensayo de oxidación a 1000 °C

- 5 Se produjeron muestras en forma de cupones a partir de las series dadas en la Tabla 1. Se formó una rejilla con los cupones con papel de 220 µm. Además, se produjeron con fines de comparación una muestra de una aleación basada en níquel conocida con el nombre comercial SANDVIK SANICRO® 80 (correspondiente a UNS N06003) y una muestra del acero ferrítico formador de óxido de aluminio reforzado por dispersión conocido con el nombre comercial KANTHAL APMT (que tiene una composición nominal que comprende un 21 % en peso de Cr, un 5 % en peso de Al, un 3 % en peso de Mo, un máximo de un 0,7 % de Si, un máximo de un 0,4 % en peso de Mn, un máximo de un 0,08 % en peso de C).

10 El ensayo de oxidación se llevó a cabo a 1000 °C en aire. Las muestras se retiraron del horno y se enfriaron a temperatura ambiente después de 24, 48, 95, 186, 500 y 1005 horas respectivamente y se pesaron. Después de pesarse, las muestras se insertaron en el horno para calentamiento y oxidación continuados. Los resultados del ensayo de oxidación se muestran en la Figura 9.

15 Los resultados muestran que la aleación de acuerdo con la invención tiene muy buena resistencia a la oxidación a 1000 °C. Todas las series excepto la D tienen una resistencia a la oxidación considerablemente mejor que SANDVIK SANICRO 80. Además, las aleaciones de acuerdo con la invención tienen una resistencia a la oxidación a esta temperatura que es comparable a la de KANTHAL APMT, que es una aleación que se considera que tiene una resistencia a la oxidación excelente.

20 Las aleaciones de acuerdo con la presente invención forman rápidamente un óxido protector que después de la

formación tiene una tasa de crecimiento muy lenta. No se pudo observar ningún efecto negativo del alto contenido de hierro, que se había informado previamente en los documentos de Patente US 4.882.125 y US 4.460.542. Se puede observar que la mayoría de las aleaciones austeníticas formadoras de óxido de cromo usadas habitualmente a altas temperaturas tienen una tasa de crecimiento de óxido que es más de 4-8 veces más alta a esta temperatura.

5 Ensayo de oxidación a 1100 °C

Se produjeron muestras a partir de las mismas composiciones y del mismo modo que en el caso del ensayo de oxidación a 1000 °C. Se llevó a cabo un ensayo de oxidación a 1100 °C en aire. Se retiraron muestras después de 24, 48, 95, 186, 500 y 1005 horas, respectivamente, y se pesaron. Los resultados del ensayo de oxidación se muestran en la Figura 10.

- 10 Los resultados muestran que la aleación de acuerdo con la invención tiene muy buena resistencia a la oxidación a 1100 °C. Se conoce que las aleaciones de referencia usadas en este trabajo, SANDVIK SANICRO 80 y KANTHAL APMT, tienen una excelente resistencia a la oxidación para formadores de óxido de cromo y para formadores de alúmina ferríticas, respectivamente. El ensayo de oxidación de las aleaciones de acuerdo con la presente invención muestra, en general, mejor resistencia a la oxidación que SANDVIK SANICRO 80 y algunas incluso mejor que
- 15 KANTHAL APMT. Todas las aleaciones sometidas a ensayo mostraron una resistencia a la oxidación sustancialmente mejor que la aleación que se presenta en el documento de Patente WO 00/34541. Estudios de oxidación provisionales a 1200 °C indican que la aleación de acuerdo con la presente invención muestra un grado de resistencia a la oxidación incluso mayor en comparación con las aleaciones formadoras de óxido de cromo SANDVIK SANICRO 80 y la UNS S35315 mencionada anteriormente. Esto muestra que la adición de aluminio en la
- 20 aleación desarrollada aumenta la resistencia a la oxidación, especialmente a temperaturas superiores a 1100 °C.

Microestructura

- Un ejemplo de la microestructura en un material, con la composición de acuerdo con la Serie A, producido a partir de polvo metálico que se compacta mediante HIP, se extruye en caliente y se inactiva en agua se muestra en la Figura 11. La fotografía se tomó en un microscopio de barrido electrónico (SEM) con una amplificación de 30.000 aumentos. Los precipitados claros observados en la microestructura son carbonitruros que contienen principalmente Hf, Ta y Zr.
- 25

Se llevó a cabo un análisis de imagen de cerca de 10.000 precipitados de carbonitruro del material de la Figura 11 usando SEM. El diámetro medio de los precipitados fue aproximadamente 130 nm. La frecuencia de precipitados de carbonitruro en diferentes intervalos de tamaño del análisis de imagen se muestra en la Figura 12a.

- 30 Además, se investigó el tamaño de los precipitados reforzadores por dispersión en las Series B a D. La Figura 12b muestra la frecuencia relativa del diámetro de partícula de las Series A a D. Es evidente que las dispersiones en todas las series tienen generalmente un diámetro de menos de 300 nm.

Ensayo de fluencia de las Series 1 y 2

- 35 Se llevó a cabo la resistencia a la fluencia para la Serie 1 y la Serie 2 dadas en la Tabla 1. Las muestras de ensayo se produjeron a partir de polvo metálico que se compactó mediante HIP. Durante el ensayo de fluencia se usaron muestras enhebradas con una longitud de 35 mm y un diámetro de 5 mm en el cuello. El ensayo se llevó a cabo a una temperatura de 1200 °C y una carga de 4 MPa. El ensayo se llevó a cabo por duplicado. La Serie 1, que comprende solo un pequeño contenido de partículas reforzadas por dispersión debido al bajo contenido de C (0,05 %) y solamente un 0,395 % de Hf (sin adiciones de Nb, Ti, Zr y Ta), mostró un tiempo de rotura de 358 y 387
- 40 horas, respectivamente, para las muestras. Sin embargo, la Serie 2 que tiene un contenido relativamente alto de partículas reforzadas por dispersión debido al contenido relativamente alto de C (0,14 %) y un 1,148 % en total de Zr, Ta y Hf, mostró un tiempo de rotura de 3064 y 4576 horas, respectivamente. De ese modo, es evidente el efecto beneficioso del refuerzo por dispersión a partir de estos resultados.

Ensayo de fluencia de las Series A-F

- 45 Las muestras de ensayo para el ensayo de fluencia se produjeron a partir de polvo metálico que se compactó mediante HIP y a continuación se extruyó en caliente desde un diámetro de 75 mm a un diámetro de 25 mm seguido de inactivación en agua. Durante el ensayo de fluencia se usaron muestras enhebradas con una longitud de 35 mm y un diámetro de 5 mm en el cuello. El ensayo se llevó a cabo a una temperatura de 1200 °C con una carga de 5 MPa y a una temperatura de 1000 °C con una carga de 15 MPa. El tiempo de rotura para los diferentes materiales
- 50 se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5.

| Serie | Tiempo de rotura t_r (h) 1200 °C/5 MPa | Tiempo de rotura t_r (h) 1000 °C/15 MPa |
|-------|--|---|
| A | 571 | 337 |
| B | 689 | 1629 |
| C | 780 | 496 |
| D | 4041* | 4007* |
| E | 223 | 286* |
| F | 327 | 263 |

* Ensayo en curso

5 Los resultados muestran cómo el material de acuerdo con la invención tiene una resistencia a la fluencia superior a aleaciones basadas en níquel forjadas disponibles en el mercado. También muestra cómo el material de acuerdo con la invención tiene suficiente resistencia a la fluencia y resistencia a la oxidación para el uso práctico a temperaturas que exceden de 1200 °C a diferencia de la inmensa mayoría de aleaciones basadas en níquel disponibles en el mercado.

La alta resistencia a la fluencia de la Serie D se cree que es resultado del alto contenido de carbono así como los altos contenidos de Ti, Nb, Ta, HF y Zr.

Ensayo de fluencia de series que no están reforzadas por dispersión

10 Se produjeron diversas series experimentales de aproximadamente 1 kg de tamaño mediante fusión por inducción y moldeado en una atmósfera protectora de argón con fines de comparación. Las series no se reforzaron por dispersión dado que no se produjeron mediante metalurgia en polvo. Las composiciones se dan en la Tabla 6.

15 A continuación, los materiales producidos se convirtieron en varillas con un diámetro de 15 mm y después de eso se laminaron en caliente a 1200 °C. Las muestras de ensayo para el ensayo de fluencia se produjeron a partir de piezas de trabajo que se habían laminado en caliente hasta una sección transversal de 10 mm cuadrados. Durante el ensayo de fluencia se usaron muestras enhebradas con una longitud de 35 mm y un diámetro de 5 mm en el cuello.

Tabla 6

| Serie | 4249 | 4250 | 4251 | 4252 | 4253 | 4254 | 4256 | 4257 | 4258 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| C | 0,13 | 0,13 | 0,05 | 0,09 | 0,12 | 0,06 | 0,13 | 0,09 | 0,05 |
| Si | n.a. |
| Cr | 18,8 | 18,7 | 18,3 | 17,3 | 18,0 | 18,0 | 17,9 | 17,9 | 17,8 |
| Ni | 55,5 | 52,0 | 52,2 | 58,3 | 58,2 | 58,1 | 57,8 | 58,3 | 58,9 |
| Al | 5,2 | 4,2 | 4,1 | 4,3 | 4,3 | 4,2 | 4,2 | 4,3 | 4,1 |
| Nb | n.a. |
| Ti | n.a. |

ES 2 593 077 T3

| | | | | | | | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ta | 0,35 | 0,14 | 0,13 | 0,32 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,35 | 0,32 |
| Zr | 0,37 | 0,49 | 0,47 | 0,51 | 0,50 | 0,47 | 0,16 | 0,13 | 0,03 |
| N | 0,048 | 0,057 | 0,06 | 0,012 | 0,061 | 0,058 | 0,054 | 0,014 | 0,054 |
| Y | 0,01 | 0,01 | 0,006 | 0,005 | 0,009 | 0,011 | 0,006 | 0,019 | 0,012 |
| Fe | 19,3 | 26,0 | 25,2 | 18,1 | 18,6 | 18,6 | 18,5 | 18,5 | 18,7 |
| Hf | 0,24 | 0,17 | 0,16 | 0,35 | 0,15 | 0,15 | 0,24 | 0,20 | 0,16 |
| Ta+Zr+ Hf+Nb+Ti | 0,96 | 0,80 | 0,76 | 1,18 | 0,79 | 0,76 | 0,54 | 0,68 | 0,51 |

n.a.= no añadido

El ensayo de fluencia se llevó a cabo a una temperatura de 1200 °C y una carga de 4 MPa. Los resultados se muestran en la Figura 13.

5 Una comparación de los tiempos de rotura en la Figura 13 con los de los ensayos de la Serie 2 anterior muestra el efecto beneficioso en la resistencia a la fluencia cuando el material se ha producido mediante metalurgia en polvo. La Serie 2 se sometió a ensayo con la misma carga y temperatura que los fundidos comparativos dados en la Tabla 6, y mostró tiempos de rotura superiores a 3000 horas, mientras que los fundidos comparativos se rompieron todos claramente en menos de 500 horas.

10 La Serie 4249, que tiene un alto contenido de C (0,13 %) y un contenido relativamente alto de Ta+Zr+Hf (0,96 %), todavía tiene una resistencia a la fluencia menor de 500 horas hasta rotura mientras que la Serie 2 que comprende aproximadamente la misma cantidad de C (0,14 %) y un contenido ligeramente mayor de los elementos reforzadores por dispersión (1,148 %) mostró más de 6 veces el tiempo de rotura.

Ensayo de oxidación a 1100 °C de series que no están reforzadas por dispersión

15 Se produjeron muestras en forma de cupones a partir de las series 4249, 4251, 4257, y 4258 y rejilla con papel de 220 µm. Las muestras se retiraron después de 24, 48, 96, 186, 500, y 1000 horas, respectivamente, y se pesaron. Los resultados del ensayo de oxidación se muestran en la Figura 14.

20 Los resultados muestran que la aleación tiene una resistencia a la oxidación muy buena a 1100 °C. Dado que las propiedades de oxidación del material deberían ser independientes del refuerzo por dispersión, los resultados indican que las aleaciones reforzadas por dispersión producidas mediante metalurgia en polvo en las mismas condiciones, es decir, la aleación de acuerdo con la invención, deberían exhibir una resistencia a la oxidación igualmente buena a esta temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Aleación basada en níquel reforzada por dispersión que comprende, en porcentaje en peso (% en peso)
- | | | |
|----|---|-------------|
| | C | 0,05-0,2 |
| | Si | 1,5 máximo |
| 5 | Mn | 0,5 máximo |
| | Cr | 15-20 |
| | Al | 4-6 |
| | Fe | 15-25 |
| | Co | 10 máximo |
| 10 | N | 0,03-0,15 |
| | O | 0,5 máximo |
| | uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ta, Zr, Hf, Ti y Nb | 0,25-2,2 |
| | uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en REM | 0,5 máximo, |
| | resto Ni e impurezas que aparecen normalmente. | |
- 15 2. Aleación basada en níquel según la reivindicación 1 en donde la aleación comprende un 16-21,5 % en peso de Fe.
3. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación comprende 17-20 % en peso de Cr, preferiblemente 17-19 % en peso de Cr.
- 20 4. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación comprende un máximo de 1 % en peso de Si, preferiblemente un máximo de 0,3 % en peso de Si.
5. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en REM en un contenido total de 0,05-0,25 % en peso, preferiblemente 0,05-0,25 % en peso de Y.
- 25 6. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ta, Zr, Hf Ti y Nb en un contenido total de 0,3-1,5 %, preferiblemente 0,6-1,5 %.
7. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación comprende 0,1-0,5 % en peso de Hf.
- 30 8. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación comprende 0,05-0,35 % en peso de Zr.
9. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación comprende 0,05-0,5 % en peso de Ta.
10. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación comprende 0,05-0,4 % en peso de Ti.
- 35 11. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación comprende 0,1-0,8 % en peso de Nb.
12. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación comprende > 4-5,5 % en peso de Al, preferiblemente > 4-5,2 % en peso de Al.
- 40 13. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación comprende 200-2000 ppm de O, preferiblemente 400-1000 ppm de O.
14. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación comprende 52-62 % en peso de Ni, preferiblemente 52-60 % en peso de Ni.
15. Aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la aleación está básicamente exenta de carburos de la forma M_7C_3 , en donde M es un metal.

16. Polvo de una aleación basada en níquel reforzada por dispersión según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

5 17. Componente sólido que comprende una aleación basada en níquel formadora de óxido de aluminio en donde la aleación basada en níquel se compacta, tal como mediante prensado isostático en caliente o prensado isostático en frío, a partir de un polvo según la reivindicación 16.

18. Uso de una aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones 1-15 en productos en forma de tubo, varilla, fleje, placa o alambre.

10 19. Uso de una aleación basada en níquel según cualquiera de las reivindicaciones 1-15 como material de construcción para hornos de tratamiento térmico, en rodillos para hornos de solera de rodillo, como tubos de mufla para recocido en atmósfera protectora, como material de construcción para elementos de calentamiento, material de cámara de combustión en turbinas de gas, como intercambiadores de calor de gas a gas, por ejemplo en la industria de fabricación de vidrio o en turbinas de gas, como reactores tubulares en procesos de alta temperatura, como cintas de transporte tejidas a partir de alambre destinadas a hornos de tratamiento térmico, en tubos de radiación para calentamiento en hornos de tratamiento térmico o como tubos de protección para termopares.

15

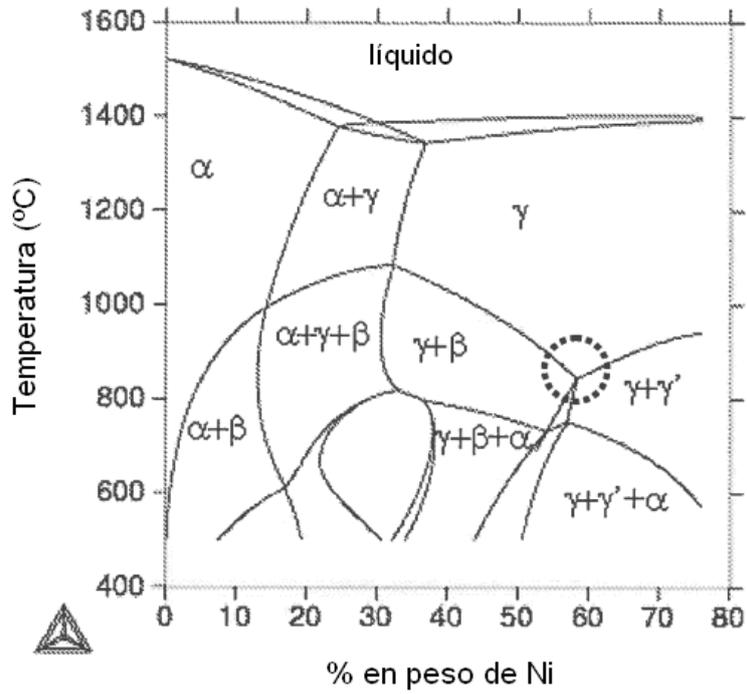


Fig 1a.

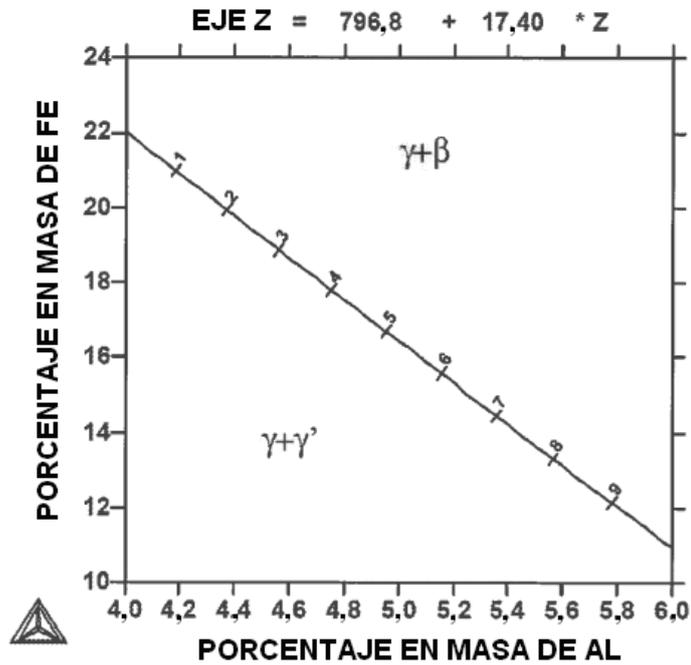


Fig 1b.

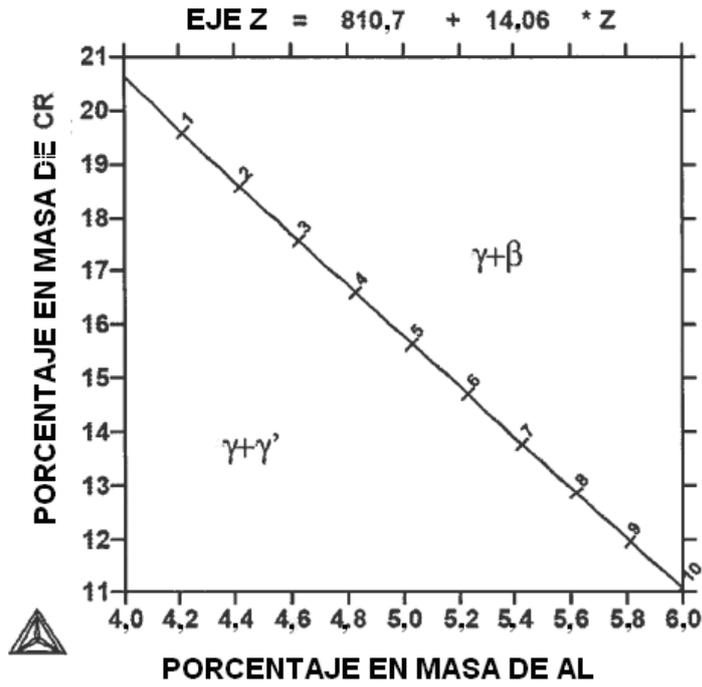


Fig 1c.

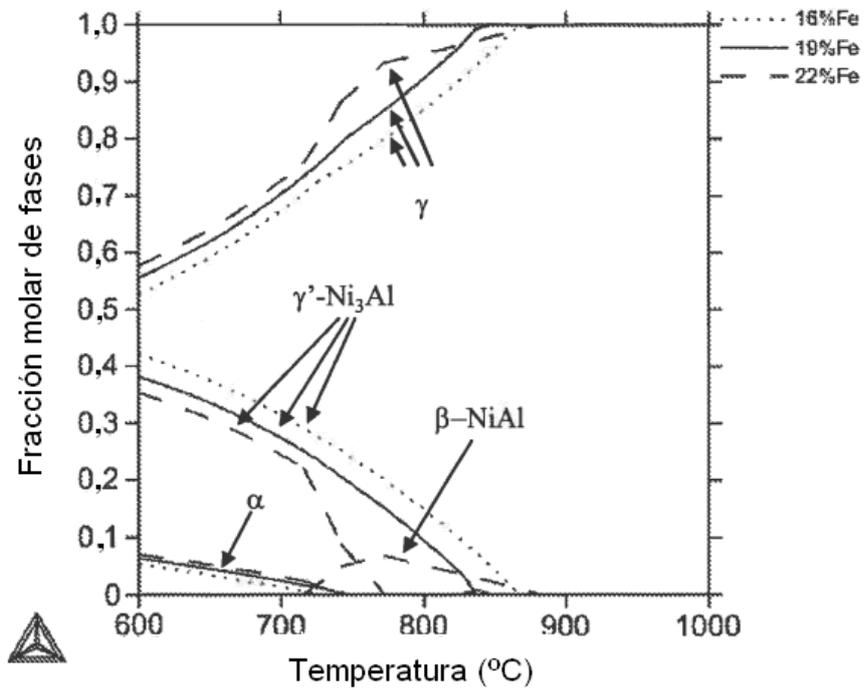


Fig 2.

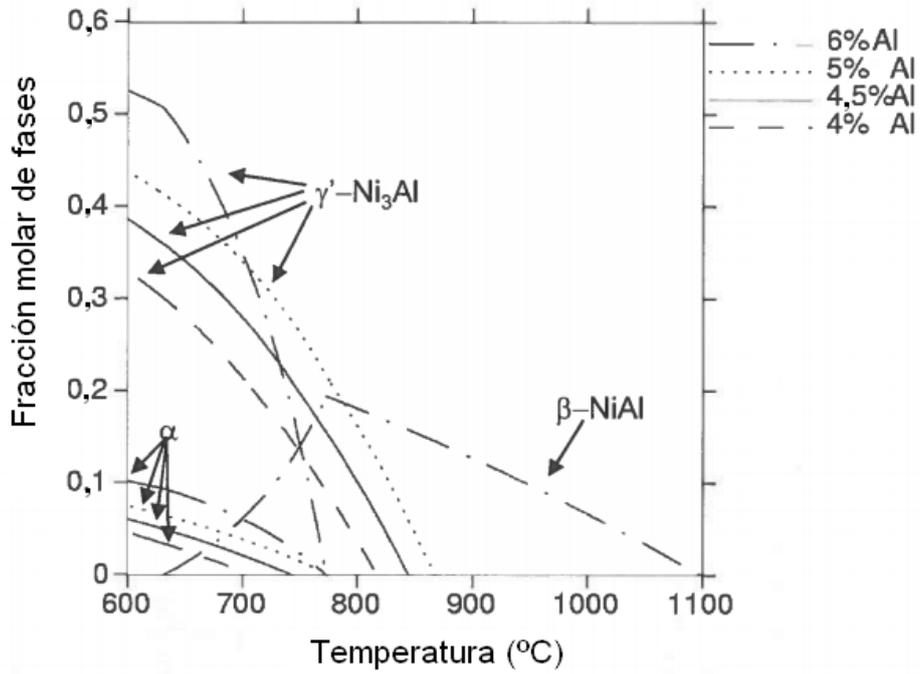


Fig 3.

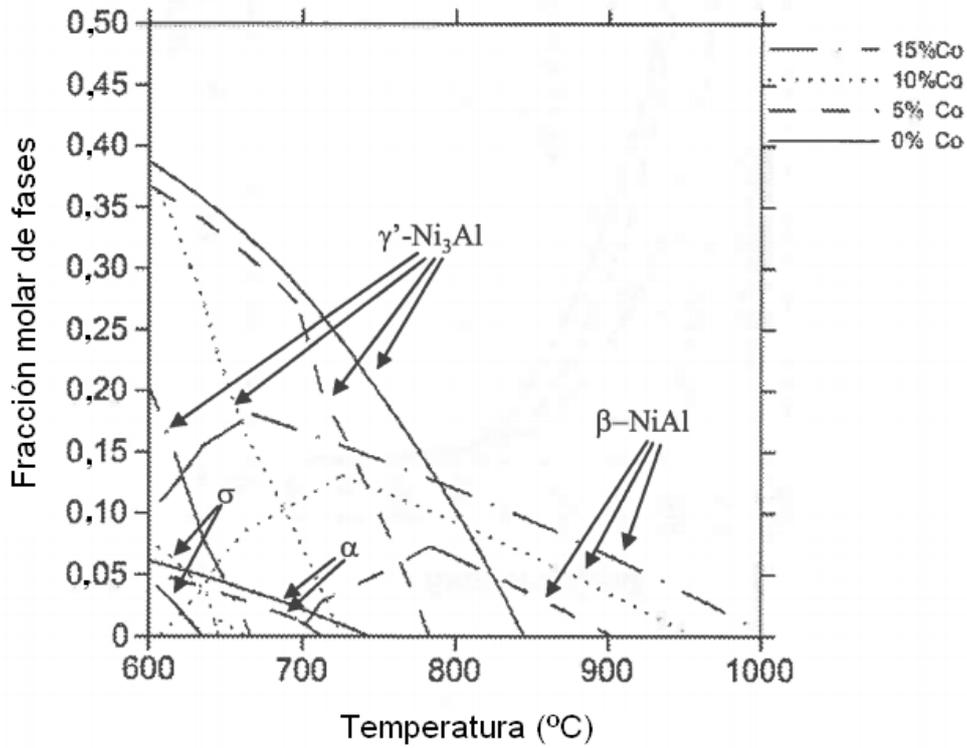


Fig 4.

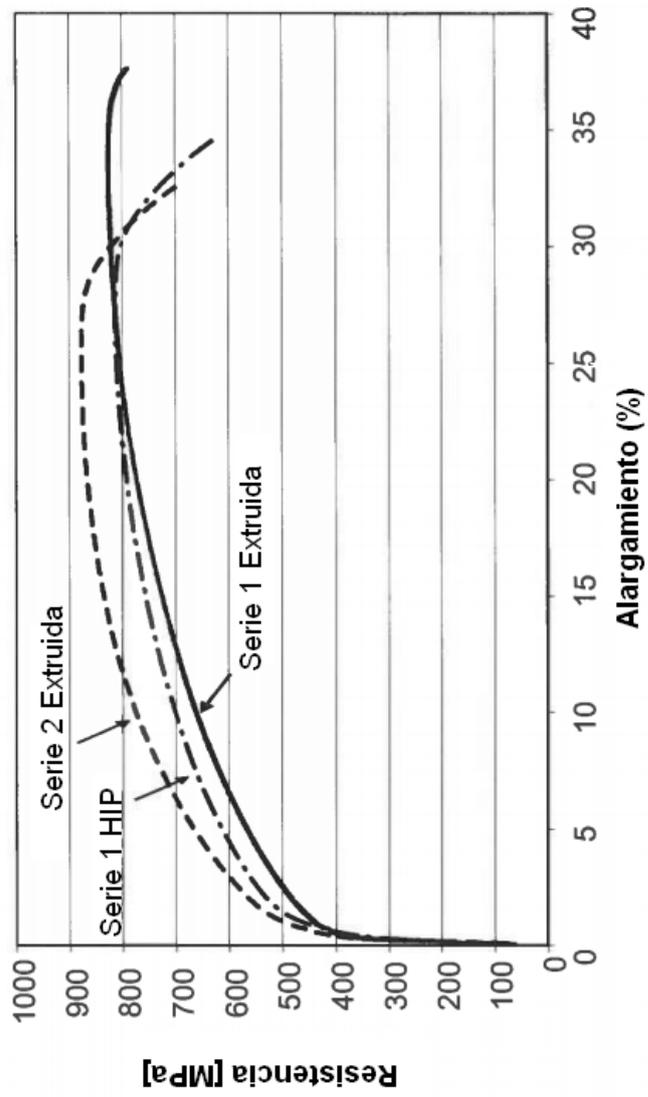


Fig 5.

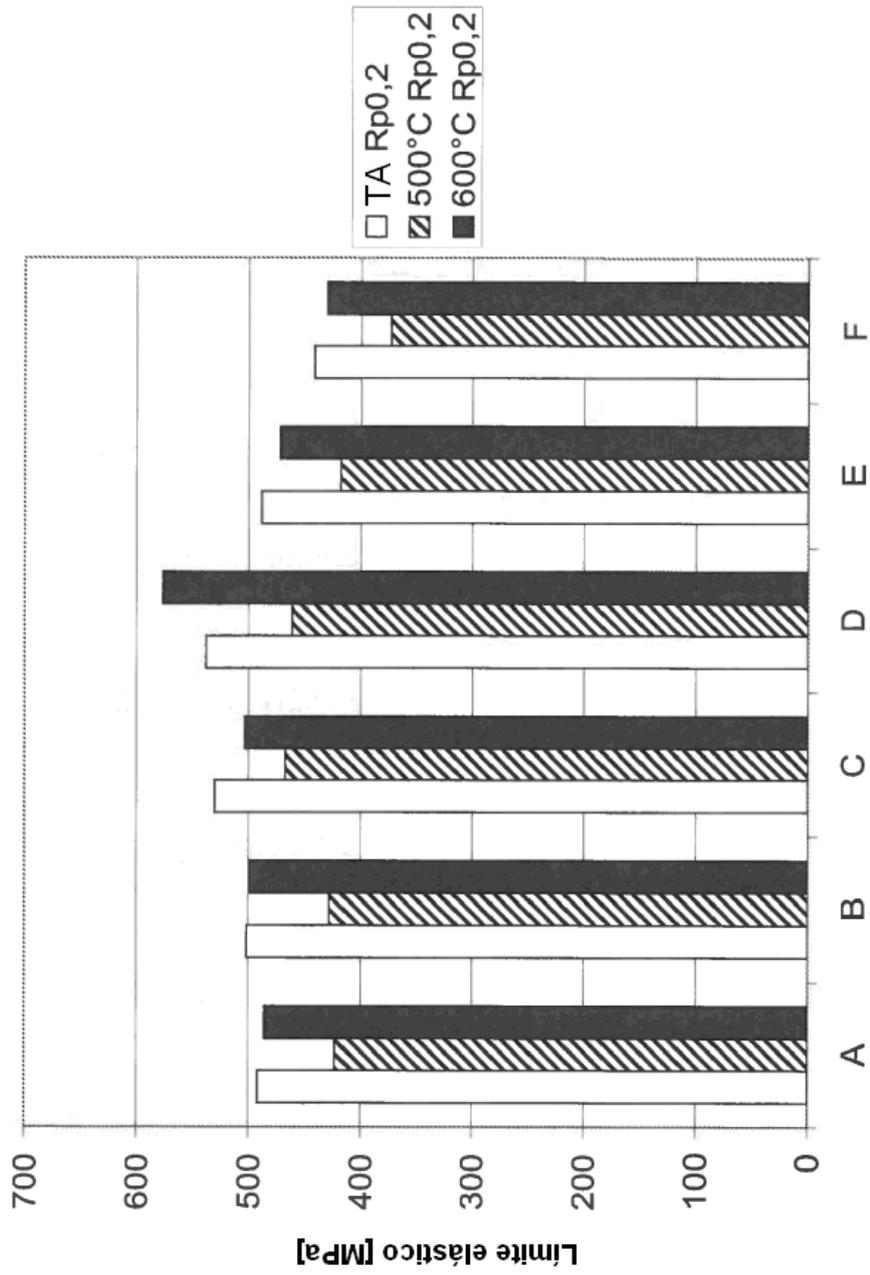


Fig 6.

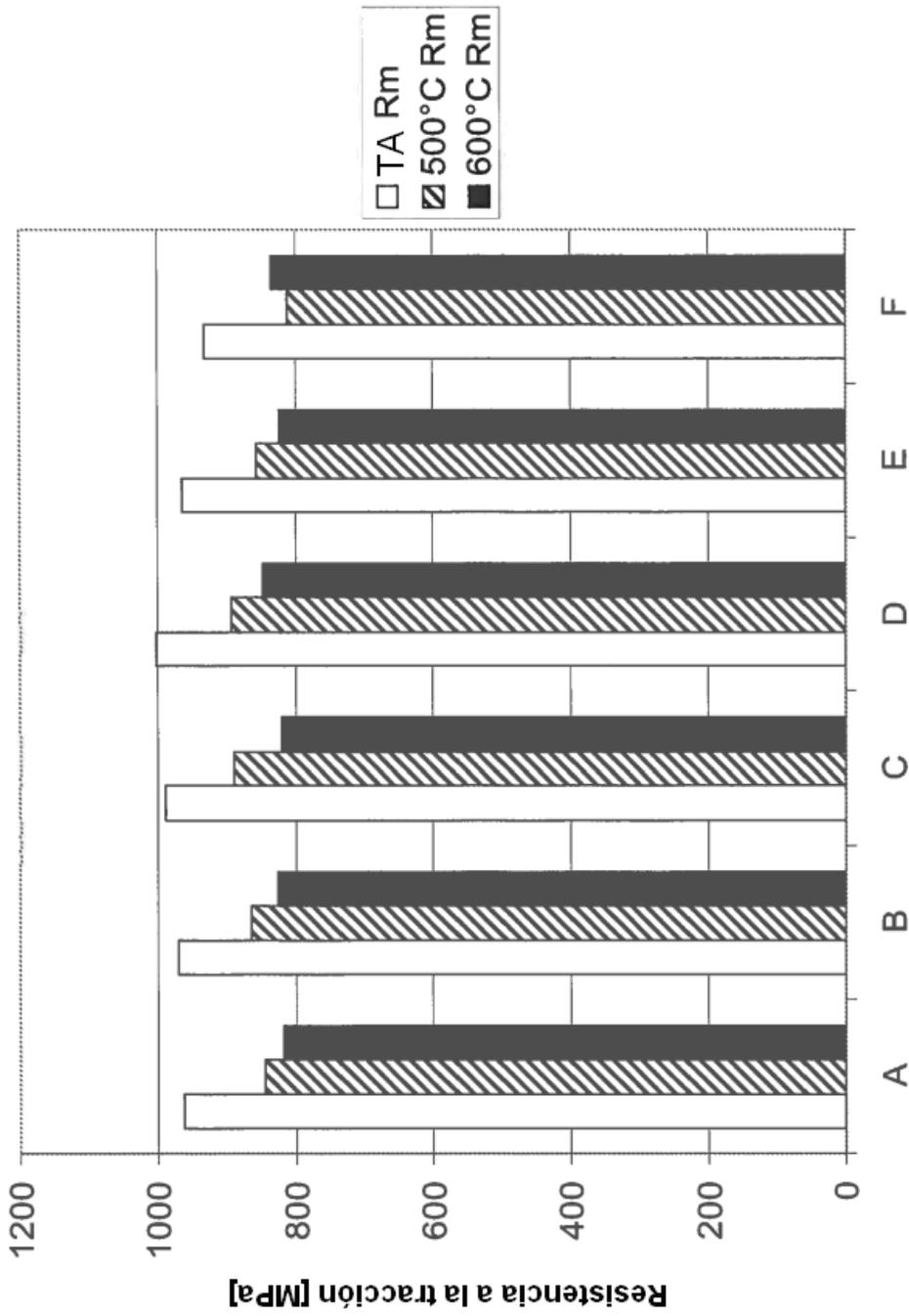


Fig 7.

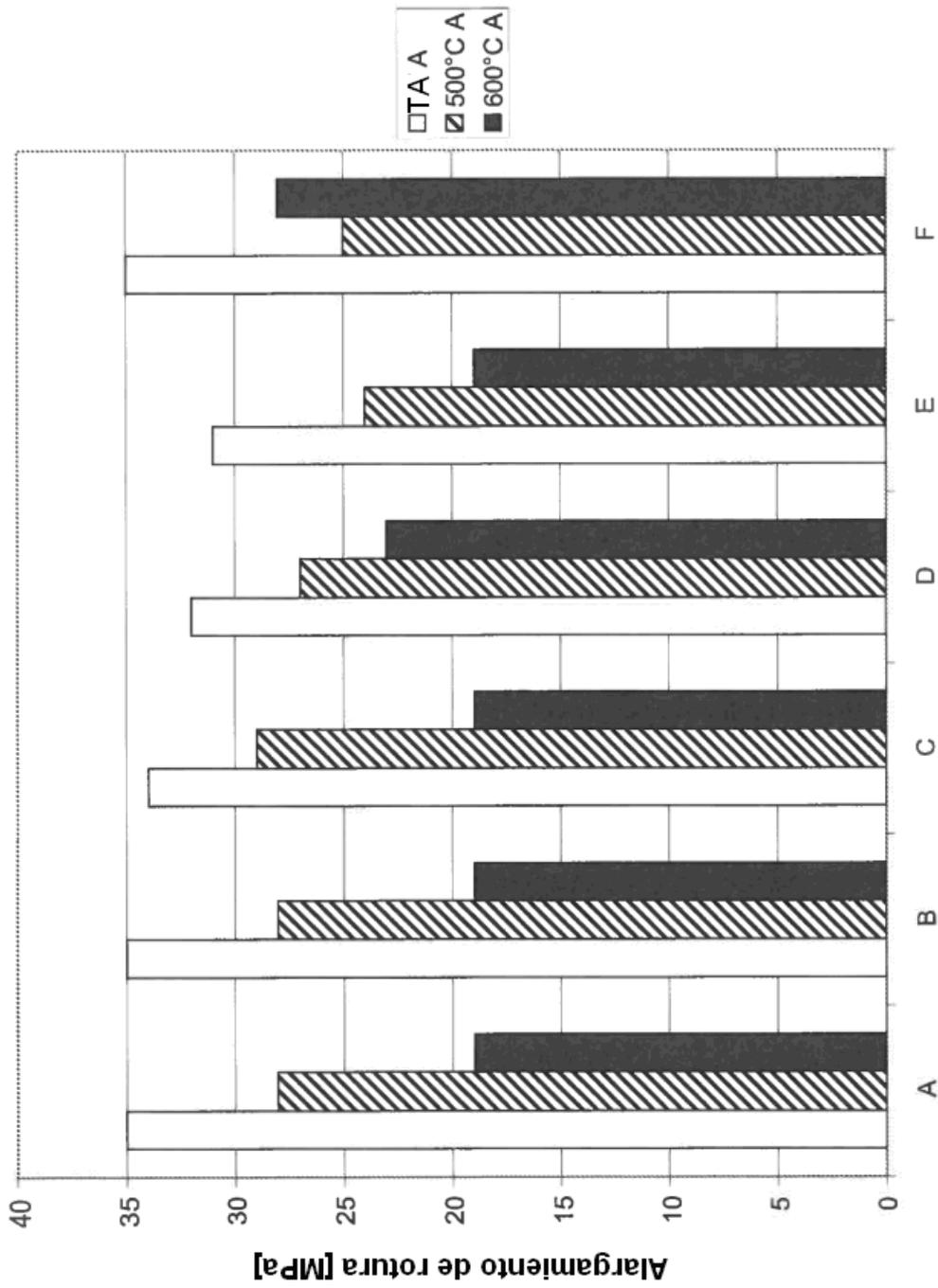


Fig 8.

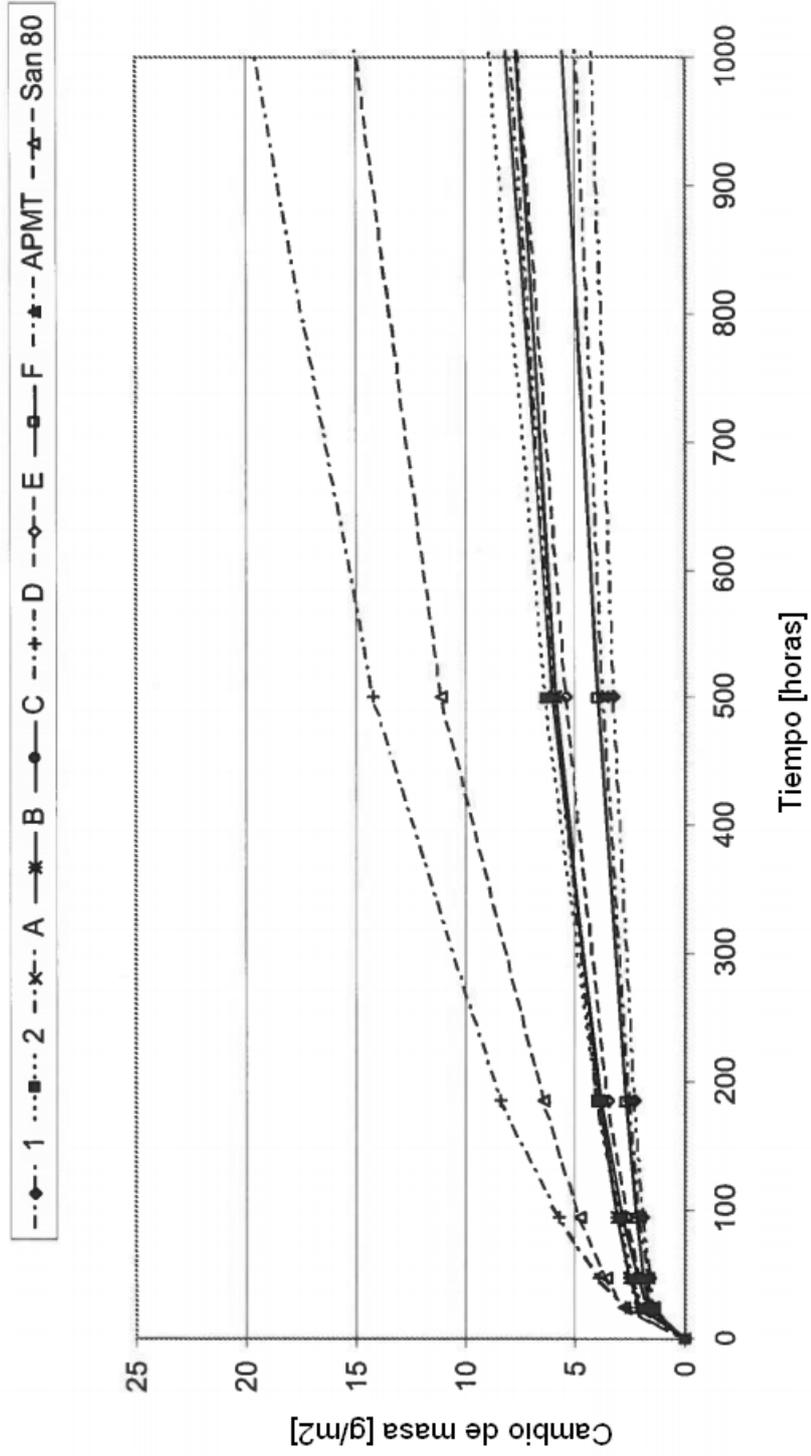


Fig 9.

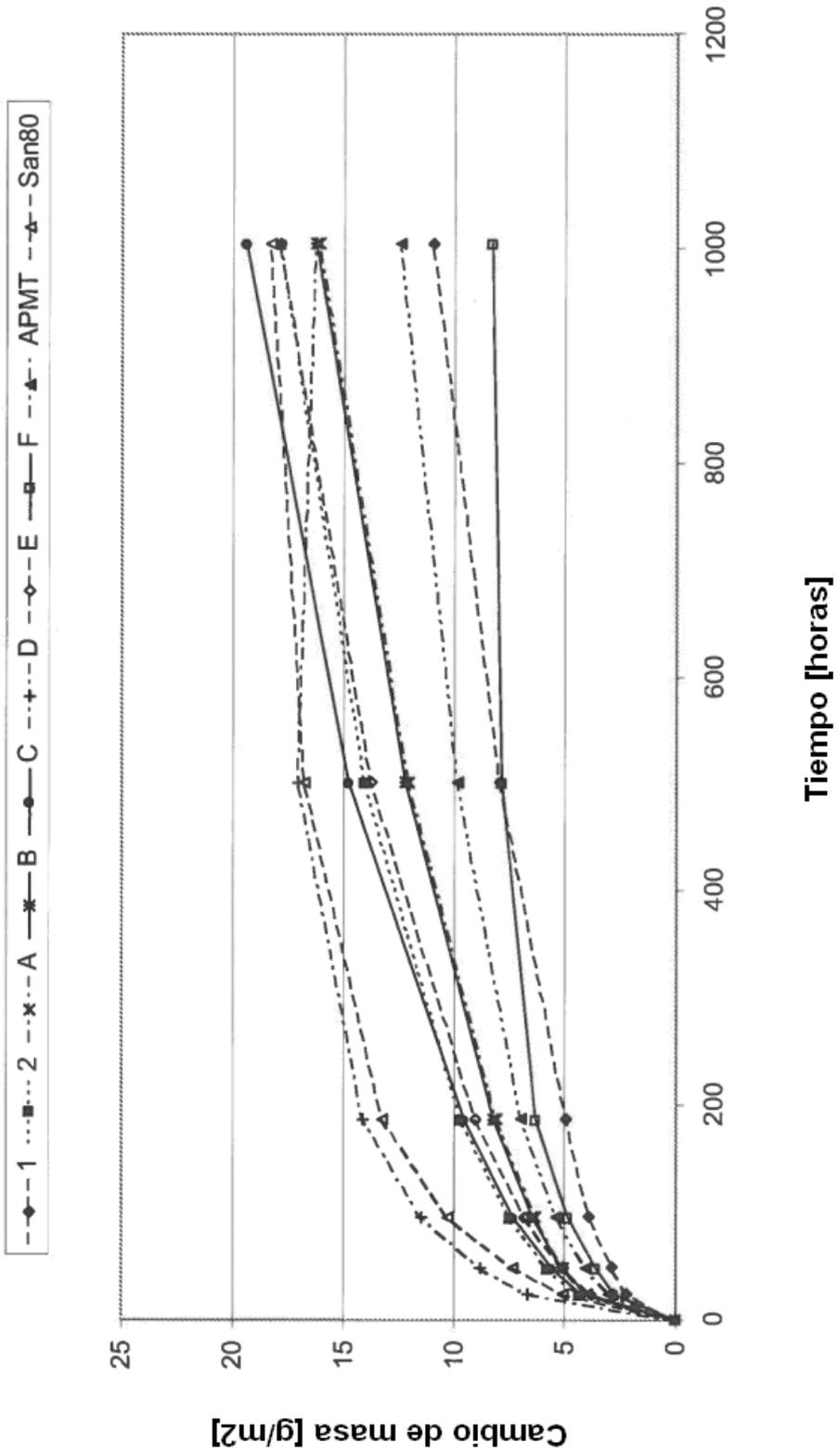


Fig 10.

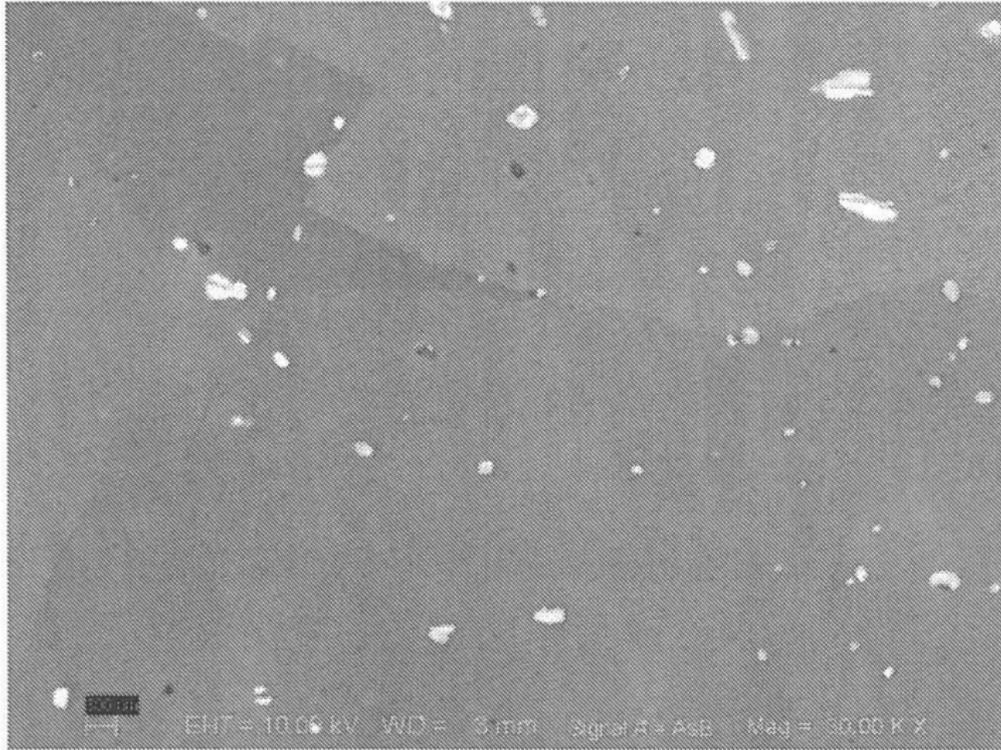


Fig 11.

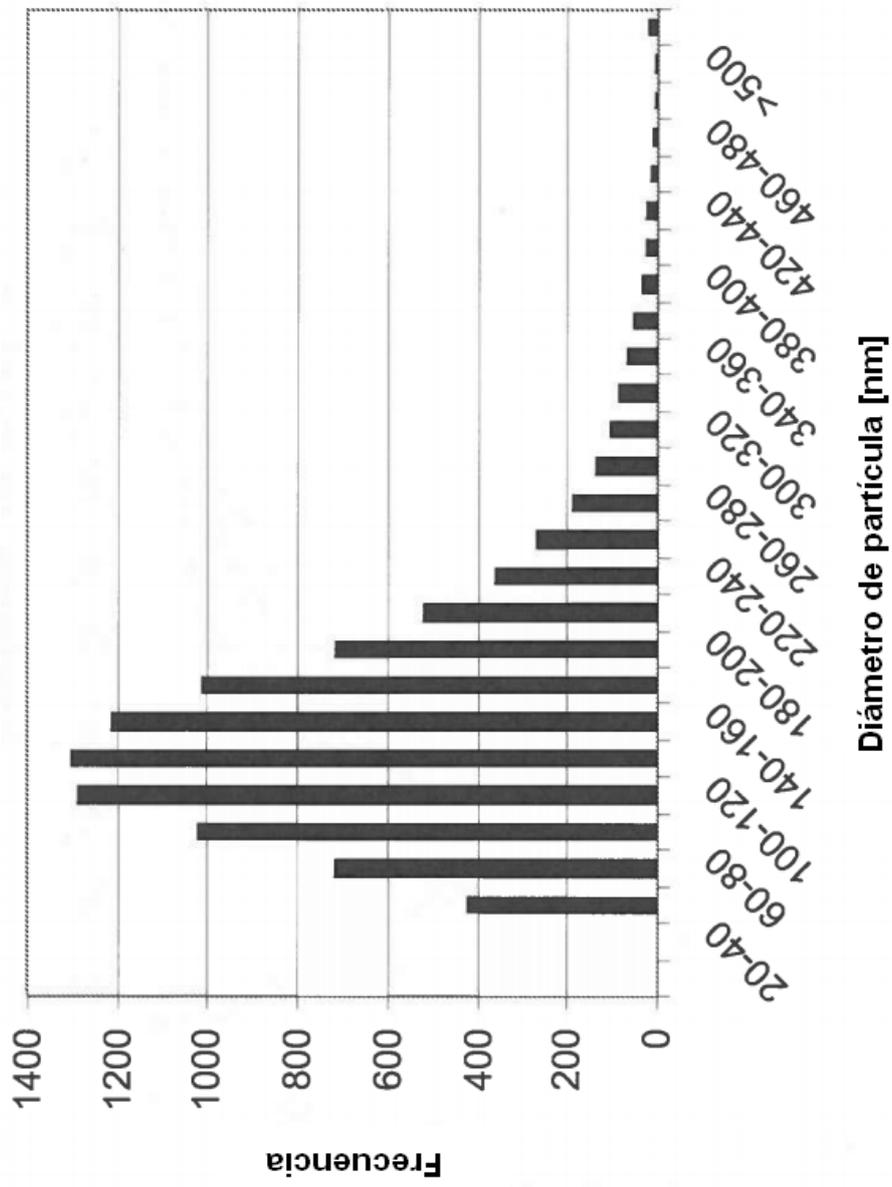


Fig 12a.

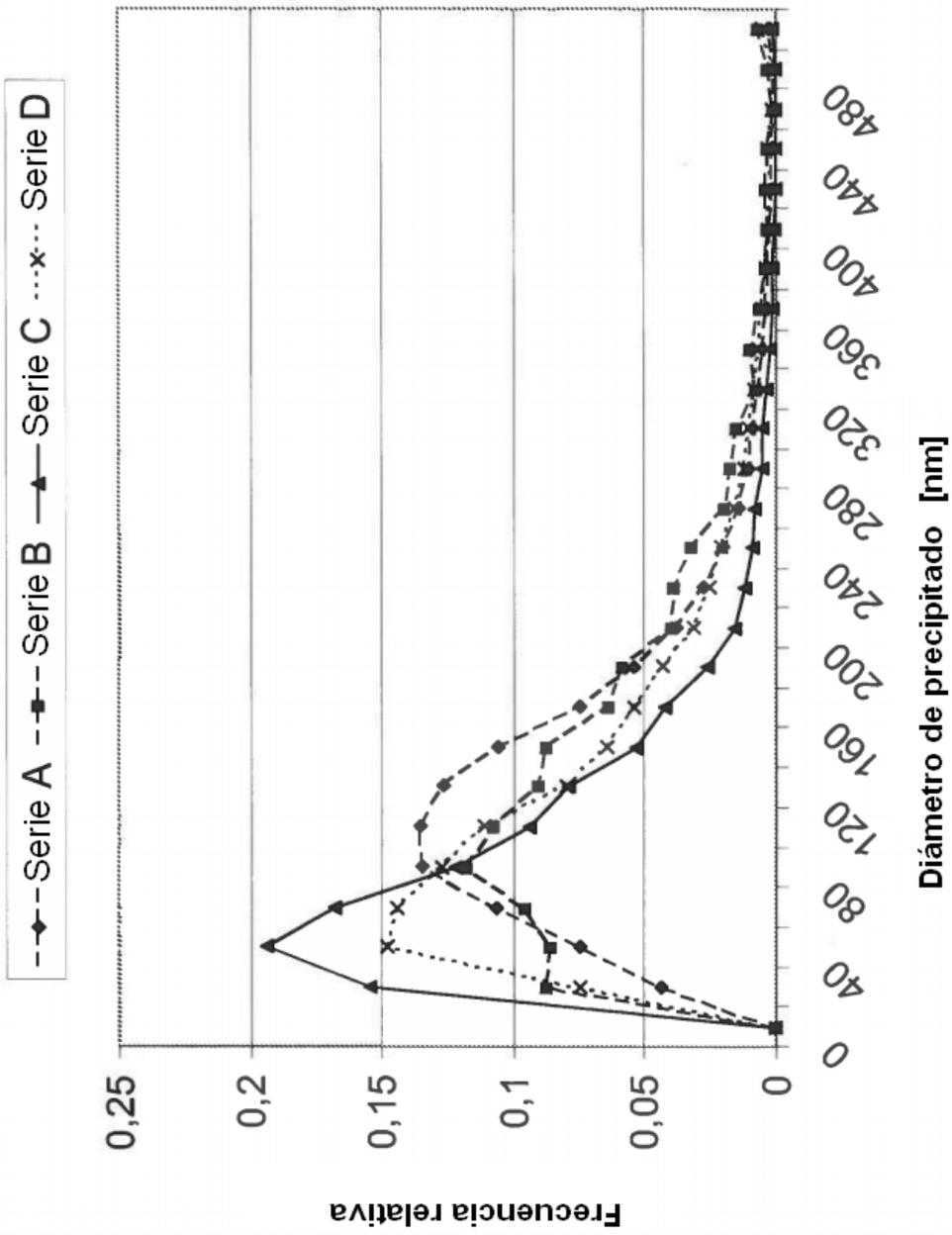


Fig 12b.

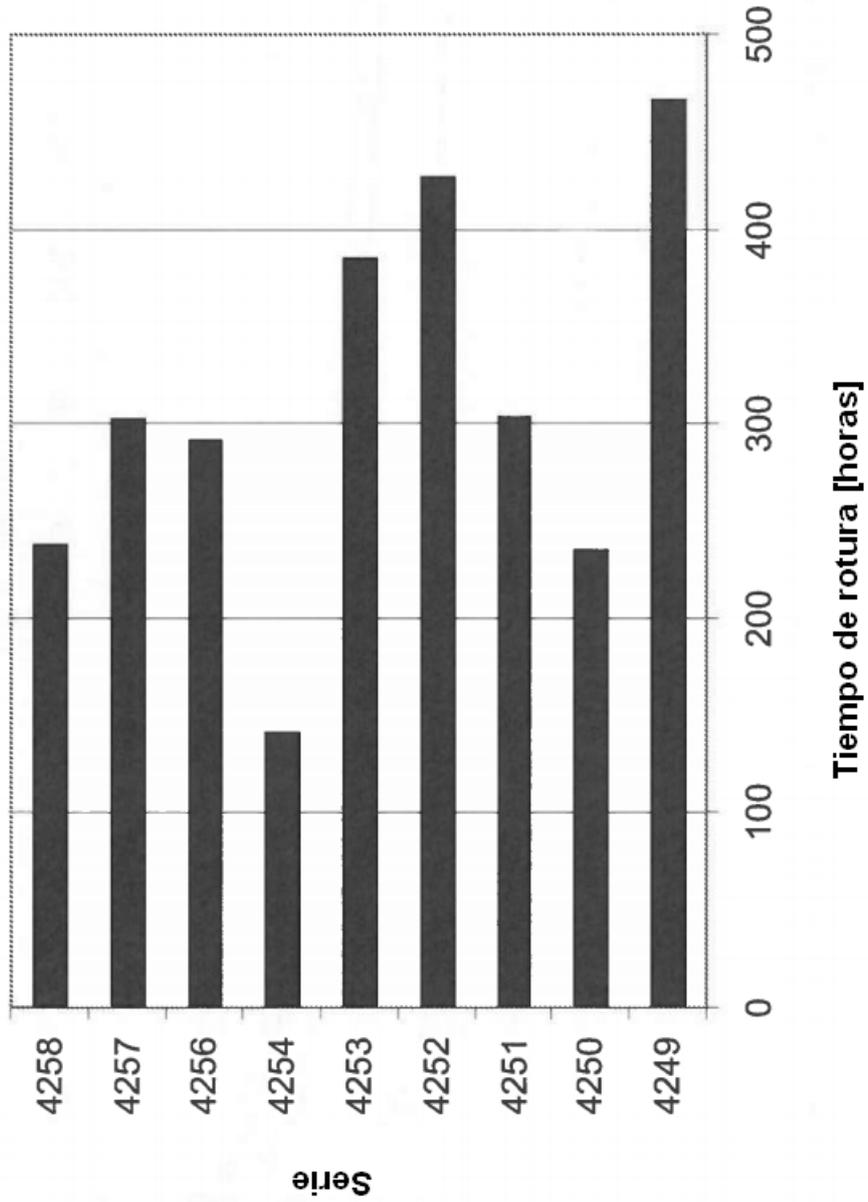


Fig 13.

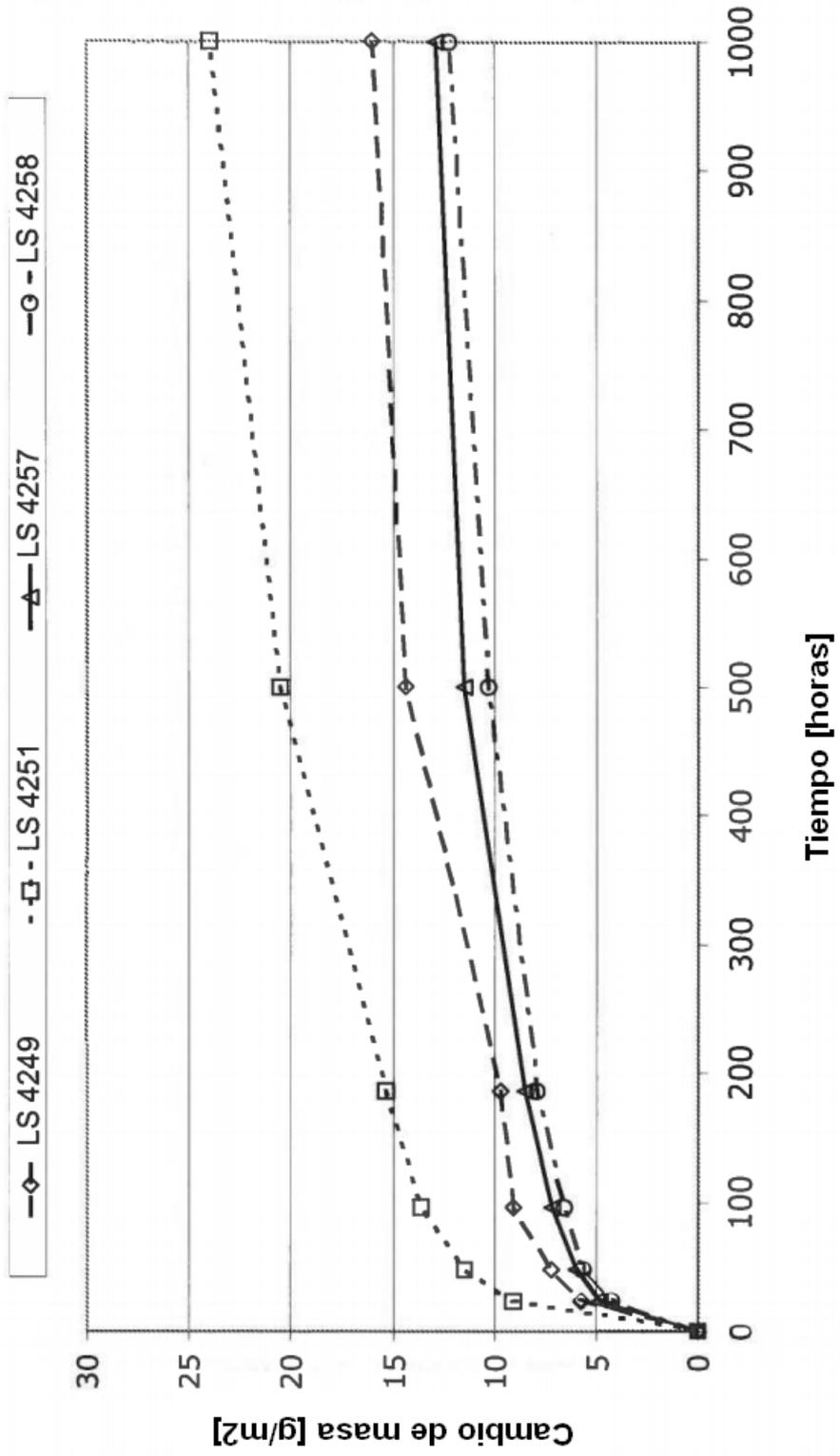


Fig 14.