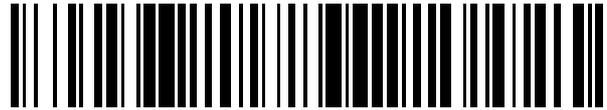


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 948**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2013 PCT/DE2013/000268**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13182177**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2013 E 13731273 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2855723**

54 Título: **Aleación de níquel-cromo-aluminio con buena procesabilidad, resistencia a la fluencia y resistencia a la corrosión**

30 Prioridad:

05.06.2012 DE 102012011161

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

17.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HATTENDORF, HEIKE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 605 948 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 de níquel-cromo-aluminio con buena procesabilidad, resistencia a la fluencia y resistencia a la corrosión

La invención se refiere a una aleación de níquel-cromo-aluminio con una excelente resistencia a la corrosión a alta temperatura, buena resistencia a la fluencia y una procesabilidad mejorada.

5 Las aleaciones de níquel-cromo-aluminio austeníticas con diferentes contenidos en níquel, cromo y aluminio se utilizan desde hace tiempo en la construcción de hornos y en la industria química así como en la industria petroquímica. Para este uso, es necesaria una buena resistencia a la corrosión a alta temperatura, incluso en atmósferas carburantes y una buena resistencia térmica/resistencia a la fluencia.

10 En general, hay que señalar que la resistencia a la corrosión a alta temperatura de las aleaciones mencionadas en la Tabla 1 aumenta con el aumento del contenido en cromo. Todas estas aleaciones forman una capa de óxido de cromo (Cr_2O_3) con una capa subyacente de Al_2O_3 más o menos cerrada. Pequeñas adiciones de elementos fuertemente afines al oxígeno, tales como, por ejemplo, Y o Ce, mejoran la resistencia a la oxidación. El contenido en cromo se consume lentamente para la formación de la capa de protección en el curso de la utilización en el campo de aplicación. Por lo tanto, la vida útil del material se prolonga gracias a un contenido en cromo más elevado, ya que un mayor contenido en el elemento cromo que forma la capa protectora, prolonga el tiempo durante el cual el contenido en Cr está por debajo del límite crítico y se forman óxidos distintos de Cr_2O_3 , que son óxidos que, p. ej., contienen hierro y níquel. Un aumento adicional de la resistencia a la corrosión a alta temperatura podría lograrse mediante adiciones de aluminio y silicio. A partir de un cierto contenido mínimo, estos elementos forman una capa cerrada bajo la capa de óxido de cromo y, por lo tanto, reducen el consumo de cromo.

20 En atmósferas carburantes (mezclas de CO , H_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O), el carbono puede penetrar en el material, por lo que puede tener lugar una formación de carburos internos. Estos causan una pérdida de la resiliencia. Además, el punto de fusión puede caer a valores muy bajos (por debajo de 350°C) y provocar procesos de transformación debido al agotamiento del cromo de la matriz.

25 Una alta resistencia a la carburación se consigue con materiales con una baja solubilidad para el carbono y baja velocidad de difusión del carbono. En general, por lo tanto, las aleaciones de níquel son más resistentes a la carburación que las aleaciones a base de hierro, ya que tanto la difusión del carbono como también la solubilidad del carbono en el níquel son más bajas que en el hierro. Un aumento del contenido en cromo produce una mayor resistencia a la carburación mediante la formación de una capa protectora de óxido de cromo, a menos que la presión parcial del oxígeno en el gas no sea suficiente para la formación de esta capa protectora de óxido de cromo. A presiones parciales de oxígeno muy bajas, es posible utilizar materiales que forman una capa de óxido de silicio o de óxido de aluminio aún más estable, las cuales todavía son capaces de formar capas protectoras de óxido con contenidos en oxígeno mucho más bajos.

35 En el caso de que la actividad del carbono sea >1 , el llamado "desprendimiento de polvo metálico" (del inglés "metal dusting") puede tener lugar en aleaciones a base de níquel, hierro o cobalto. En contacto con el gas sobresaturado, las aleaciones pueden absorber grandes cantidades de carbono. Los procesos de segregación que tienen lugar en la aleación sobresaturada de carbono, conducen a la destrucción del material. En el proceso, la aleación se descompone en una mezcla de partículas de metal, grafito, carburos y/u óxidos. Este tipo de destrucción de material tiene lugar en el intervalo de temperatura de 500°C a 750°C .

40 Las condiciones típicas para la aparición de desprendimiento de polvo metálico son mezclas de gases CO , H_2 o CH_4 fuertemente carburantes, tales como las que se producen en la síntesis de amoníaco, en plantas de metanol, en procesos metalúrgicos, pero también en hornos de endurecimiento.

La resistencia al desprendimiento de polvo metálico tiende a aumentar con el aumento del contenido en níquel de la aleación (Grabke, H.J., Krajak, R., Müller-Lorenz, E.M., Strauß, S.: *Materials and Corrosion* 47 (1996), pág. 495), aunque incluso las aleaciones de níquel no son generalmente resistentes al desprendimiento de polvo metálico.

45 El contenido en cromo y aluminio tiene una clara influencia sobre la resistencia a la corrosión en condiciones de desprendimiento de polvo metálico (véase la Figura 1). Las aleaciones de níquel con bajo contenido en cromo (como por ejemplo la aleación 600, véase la Tabla 1) muestran tasas de corrosión comparativamente altas en condiciones de desprendimiento de polvo metálico. La aleación de níquel 602 CA (N06025), con un contenido en cromo del 25% y un contenido en aluminio del 2,3%, así como la aleación 690 (N06690), con un contenido en cromo del 30% (Herms, C.G.M. y van Wortel, J.C.: *Metal Dusting: relationship between aleación composition and degradation rate. Corrosion Engineering, Science and Technology* 44 (2009), págs. 182-185), son mucho más resistentes. La resistencia al desprendimiento de polvo metálico se incrementa con la suma $\text{Cr} + \text{Al}$.

55 La resistencia térmica o la resistencia a la fluencia a las temperaturas indicadas mejoran, entre otros factores, con un contenido elevado en carbono. Sin embargo, contenidos elevados en elementos con endurecimiento en solución sólida, sólidos tales como cromo, aluminio, silicio, molibdeno y tungsteno mejoran la resistencia térmica. En el intervalo de 500°C a 900°C , adiciones de aluminio, titanio y/o niobio pueden mejorar la resistencia, y específicamente a través de la precipitación de la fase γ' y/o la fase γ'' .

Ejemplos de acuerdo con la técnica anterior se enumeran en la Tabla 1.

5 Aleaciones tales como la aleación 602 CA (N06025), la aleación 693 (N06693) o la aleación 603 (N06603) son conocidas por su excelente resistencia a la corrosión, en comparación con la aleación 600 (N06600) o la aleación 601 (N06601) en virtud del alto contenido en aluminio conocido por ser más del 1,8%. La aleación 602 CA (N06025), la aleación 693 (N06693), la aleación 603 (N06603) y la aleación 690 (N06690) presentan una excelente resistencia a la carburación o resistencia al desprendimiento de polvo metálico, en virtud de su alto contenido en cromo y/o en aluminio. Al mismo tiempo, en virtud de su alto contenido en carbono o aluminio, aleaciones tales como la aleación 602 CA (N06025), la aleación 693 (N06693) o la aleación 603 (N06603) tienen una excelente resistencia térmica o resistencia a la fluencia en el intervalo de temperatura en el que se produce desprendimiento de polvo metálico. La aleación 602 CA (N06025) y la aleación 603 (N06603) tienen, incluso a temperaturas superiores a 1000°C, una excelente resistencia térmica o resistencia a la fluencia. Sin embargo, debido a por ejemplo, el alto contenido en aluminio, se deteriora la procesabilidad, en donde el deterioro es tanto mayor cuanto mayor es el contenido en aluminio (por ejemplo, en la aleación 693-N06693). Lo mismo se aplica, incluso en mayor medida, para el silicio que forma fases intermetálicas de bajo punto de fusión con el níquel. En la aleación 602 CA (N06025) o la aleación 603 (N06603), la capacidad de conformado en frío, en particular, está limitada por la alta proporción en carburos primarios.

20 El documento de patente de EE.UU. nº 6.623.869 B1 da a conocer un material metálico que consiste en no más de 0,2% de C, 0,01 - 4% de Si, 0,05 - 2,0% de Mn, no más de 0,04% de P, no más de 0,015% de S, 10 - 35% de Cr, 30 - 78% de Ni, 0,005 - < 4,5% de Al, 0,005 - 0,2% de N y al menos uno de los elementos 0,015 - 3% de Cu o 0,015 - 3% de Co, el resto hasta 100% de hierro. En este caso, el valor de $40Si+Ni+5Al+40N+10(Cu + Co)$ no es menor que 50, en donde los símbolos de los elementos representan el contenido de los elementos correspondientes. El material tiene una excelente resistencia a la corrosión en un entorno en el que puede producirse el desprendimiento de polvo metálico y, por lo tanto, puede ser utilizado para tuberías de horno, sistemas de tuberías, tuberías de intercambiadores de calor y similares, en refinerías de petróleo o plantas petroquímicas, y puede mejorar notablemente la vida útil y la seguridad de la planta.

25 El documento EP 0 508 058 A1 da a conocer una aleación austenítica de níquel-cromo-hierro que consiste en (en % en peso) C 0,12 - 0,3%, Cr 23 - 30%, Fe 8 - 11%, Al 1,8 - 2,4%, Y 0,01 - 0,15%, Ti 0,01 - 1,0%, Nb 0,01 - 1,0%, Zr 0,01 - 0,2%, Mg 0,001 - 0,015%, Ca 0,001 - 0,01%, N máx. 0,03%, Si máx. 0,5%, Mn máx. 0,25%, P máx. 0,02%, S máx. 0,01%, el resto de Ni incluyendo impurezas inevitables relacionadas con la fusión.

30 El documento de patente de EE.UU. nº 4.882.125 B1 da a conocer una aleación de níquel con alto contenido en cromo, que se caracteriza por una excelente resistencia a la sulfuración y la oxidación a temperaturas superiores a 1093°C, con una resistencia a la fluencia de más de 200 h a temperaturas superiores a 983°C y una tensión de 137,90 Bar (200 Psi), una buena resistencia a la tracción y buena elongación, tanto a temperatura ambiente como a temperatura elevada, que consiste en (en % en peso) 27 - 35% de Cr, 2,5 - 5% de Al, 2,5 - 6% de Fe, 0,5 - 2,5% de Nb, hasta 0,1% de C, respectivamente hasta 1% de Ti y Zr, hasta 0,05% de Ce, hasta 0,05% de Y, hasta 1% de Si, hasta 1% de Mn y Ni el resto.

40 El documento EP 0 549 286 B1 da a conocer una aleación de Ni-Cr resistente a temperatura elevada que contiene 55 - 65% de Ni, 19 - 25% de Cr, 1 - 4,5% de Al, 0,045 - 0,3% de Y, 0,15 - 1% de Ti, 0,005 - 0,5% de C, 0,1 - 1,5% de Si, 0 - 1% de Mn y al menos 0,005%, al menos uno de los elementos del grupo contiene Mg, Ca, Ce, < 0,5% en total de Mg + Ca, < 1% de Ce, 0,0001 - 0,1% de B, 0 - 0,5% de Zr, 0,0001 - 0,2% de N, 0 - 10% de Co, 0 - 0,5% de Cu, 0 - 0,5% de Mo, 0 - 0,3% de Nb, 0 - 0,1% de V, 0 - 0,1% de W, el resto hierro e impurezas.

45 A través del documento DE 600 04 737 T2 se ha dado a conocer una aleación a base de níquel resistente al calor que contiene $\leq 0,1\%$ de C, $0,01 - 2\%$ de Si, $\leq 2\%$ de Mn, $\leq 0,005\%$ de S, $10 - 25\%$ de Cr, $2,1 - < 4,5\%$ de Al, $0,055\%$ de N, en total $0,001 - 1\%$ de al menos uno de los elementos B, Zr, Hf, en donde los elementos mencionados pueden estar presentes en los siguientes contenidos: B $\leq 0,03\%$, Zr $\leq 0,2\%$, Hf $< 0,8\%$, Mo $0,01 - 15\%$, W $0,01 - 9\%$, en donde puede haber un contenido total en Mo + W de $2,5 - 15\%$, Ti $0 - 3\%$, Mg $0 - 0,01\%$, Ca $0 - 0,01\%$, Fe $0 - 10\%$, Nb $0 - 1\%$, V $0 - 1\%$, Y $0 - 0,1\%$, La $0 - 0,1\%$, Ce $0 - 0,01\%$, Nd $0 - 0,1\%$, Cu $0 - 5\%$, Co $0 - 5\%$, el resto níquel. Para Mo y W, se debe cumplir la siguiente fórmula:

$$2,5 \leq Mo + W \leq 15 \quad (1)$$

50 El documento de patente de EE.UU. 5.997.809 es una aleación que se muestra en los casos de aplicación a temperatura elevada, que contiene 27 a 35% de Cromo, 0 a 7% de hierro, 3 a 4,4% de aluminio, 0 a 0,14% de titanio, 0,2 a 3% de niobio, 0,12 a 0,5% de carbono, 0 a 0,05% de zirconio, 0,002 a 0,05% en total de cerio + itrio, 0 a 1% de manganeso, 0 a 1% de silicio, 0 a 0,5% de calcio + magnesio, 0 a 0,1% de boro, el resto níquel así como impurezas.

55 La tarea subyacente de la invención consiste en el diseño de una aleación de níquel-cromo-aluminio, con contenidos suficientemente altos en cromo y aluminio, que aseguren una excelente resistencia al desprendimiento de polvo metálico, pero que al mismo tiempo muestre

- buena estabilidad de fase

ES 2 605 948 T3

- buena procesabilidad
- buena resistencia a la corrosión en aire, similar a la de la aleación 602 CA (N06025)
- buena resistencia térmica/resistencia a la fluencia.

5 Una aleación de níquel-cromo-aluminio (en % en peso) con 24 a 33% de cromo, 1,8 a < 3,0% de aluminio, 0,10 a < 2,5% de hierro, 0,001 a 0,50% de silicio, 0,005 a 2,0% de manganeso, 0,00 a 0,60% de titanio, respectivamente 0,0002 a 0,05% de magnesio y/o calcio, 0,005 a 0,12% de carbono, 0,001 a 0,050% de nitrógeno, 0,0001 a 0,020% de oxígeno, 0,001 a 0,030% de fósforo, máx. 0,010% de azufre, máx. 2,0% de molibdeno, máx. 2,0% de tungsteno, opcionalmente 0,001 - < 0,50% de Nb, además que contiene opcionalmente un contenido en Y de 0,01 a 0,20%, un contenido en La de 0,001 a 0,20%, un contenido en cerio de 0,001 a 0,20%, un contenido en mezclas de metal cerio de 0,001 a 0,20%, un contenido en Zr de 0,01 a 0,20%, un contenido en B de 0,0001 - 0,008%, Co hasta 5,0%, Cu hasta un máx. de 0,5%, máx. 0,5% de V, el resto níquel y las impurezas relacionadas con los procesos habituales, en donde se deben cumplir las siguientes relaciones:

$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 28 \quad (2a)$$

y

15 $F_p \leq 39,9$ con (3a)

$$F_p = \text{Cr} + 0,272*\text{Fe} + 2,36*\text{Al} + 2,22*\text{Si} + 2,48*\text{Ti} + 0,374*\text{Mo} + 0,538*\text{W} - 11,8*\text{C} \quad (4a)$$

en donde Cr, Fe, Al, Si, Ti, Mo, W y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa, en donde cuando se emplea Nb, a la fórmula 4a se añade un término con Nb:

$$F_p = \text{Cr} + 0,272*\text{Fe} + 2,36*\text{Al} + 2,22*\text{Si} + 2,48*\text{Ti} + 1,26*\text{Nb} + 0,374*\text{Mo} + 0,538*\text{W} - 11,8*\text{C} \quad (4b)$$

20 y Cr, Fe, Al, Si, Ti, Nb, Mo, W y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

Mejoras ventajosas del objeto de la invención se deducen a partir de las reivindicaciones dependientes asociadas.

El intervalo de separación para el elemento de cromo se encuentra entre 24 y 33%, en donde los intervalos preferidos se pueden ajustar como sigue:

- > 25 - < 30%
- 25 - 25 a 33%
- 26 a 33%
- 27 a 32%
- 27 a 31%
- 27 a 30%
- 30 - 27,5 a 29,5%
- 29 a 31%

El contenido en aluminio se encuentra entre 1,8 y 4,0%, en donde el contenido en aluminio preferido se puede definir, dependiendo del área de aplicación de la de la aleación, del siguiente modo:

- 1,8 a 3,2%
- 35 - 2,0 a 3,2%
- 2,0 a < 3,0%
- 2,0 a 2,8%
- 2,2 a 2,8%
- 2,2 a 2,6%
- 40 - 2,4 a 2,8%
- 2,3 a 2,7%

ES 2 605 948 T3

El contenido en hierro se encuentra entre 0,1 y 7,0%, en donde, los contenidos preferidos se pueden ajustar dentro de los siguientes intervalos de separación dependiendo del área de aplicación:

- 0,1 - 4,0%
- 0,1 - 3,0%
- 5 - 0,1 - < 2,5%
- 0,1 - 2,0%
- 0,1 - 1,0%

El contenido en silicio se encuentra entre 0,001 y 0,50%. Preferiblemente el Si se puede ajustar dentro del intervalo de separación en la aleación de la siguiente manera:

- 10 - 0,001 - 0,20%
- 0,001 - < 0,10%
- 0,001 - < 0,05%.
- 0,010 - 0,20%

Lo mismo se aplica para el elemento manganeso, que puede estar contenido en 0,005 a 2,0% en la aleación. Alternativamente, también es concebible el siguiente intervalo de separación:

- 15 - 0,005 - 0,50%
- 0,005 - 0,20%
- 0,005 - 0,10%
- 0,005 - < 0,05%
- 20 - 0,010 - 0,20%

El contenido en titanio se encuentra entre el 0,0 y el 0,60%. Preferentemente el Ti se puede ajustar dentro del intervalo de separación de la siguiente manera en la aleación:

- 0,001 - 0,60%,
- 0,001 - 0,50%
- 25 - 0,001 - 0,30%
- 0,01 - 0,30%
- 0,01 - 0,25%

También el magnesio y/o el calcio están contenidos en 0,0002 a 0,05%. Preferentemente existe la posibilidad de ajustar estos elementos de la siguiente manera en la aleación:

- 30 - 0,0002 - 0,03%
- 0,0002 - 0,02%
- 0,0005 - 0,02%

La aleación contiene de 0,005 a 0,12% de carbono. Preferiblemente, este se puede ajustar dentro del intervalo de separación de la siguiente manera en la aleación:

- 35 - 0,01 - 0,10%
- 0,02 - 0,10%
- 0,03 - 0,10%

Esto se aplica de la misma forma al elemento nitrógeno, que está presente en contenidos entre 0,001 y 0,05%. Los contenidos preferidos se pueden indicar como sigue:

- 40 - 0,003 - 0,04%

ES 2 605 948 T3

La aleación contiene además fósforo en contenidos entre 0,001 y 0,030%. Los contenidos preferidos se pueden indicar como sigue:

- 0,001 - 0,020%

5 La aleación contiene además oxígeno en contenidos entre 0,0001 y 0,020%, comprende especialmente 0,0001 a 0,010%.

El elemento azufre se especifica de la siguiente manera en la aleación:

- Azufre máx. 0,010%

El molibdeno y el tungsteno están contenidos individualmente o en combinación en la aleación, con un contenido, respectivamente, a lo sumo de 2,0%. Los contenidos preferidos se pueden indicar como sigue:

- 10 - Mo máx. 1,0%
- W máx. 1,0%
- Mo máx. < 0,50%
- W máx. < 0,50%
- Mo máx. < 0,05%

- 15 - W máx. < 0,05%

La siguiente relación entre Cr y Al se debe cumplir, de manera que se consiga una resistencia suficiente frente al desprendimiento de polvo metálico:

$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 28 \quad (2a)$$

en donde Cr y Al son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

20 Los intervalos preferidos se pueden ajustar con

$$\text{Cr} + \text{Al} \geq q \quad 29 \quad (2b)$$

$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 30 \quad (2c)$$

$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 31 \quad (2d)$$

Además, la siguiente relación se debe cumplir, de manera que se consiga una estabilidad de fase suficiente:

$$25 \quad F_p \leq 39,9 \text{ con} \quad (3a)$$

$$F_p = \text{Cr} + 0,272 \cdot \text{Fe} + 2,36 \cdot \text{Al} + 2,22 \cdot \text{Si} + 2,48 \cdot \text{Ti} + 0,374 \cdot \text{Mo} + 0,538 \cdot \text{W} - 11,8 \cdot \text{C} \quad (4a)$$

en donde Cr, Fe, Al, Si, Ti, Mo, W y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

Los intervalos preferidos se pueden ajustar con:

$$F_p \leq 38,4 \quad (3b)$$

$$30 \quad F_p \leq 36,6 \quad (3c)$$

Opcionalmente, el elemento itrio en la aleación se puede ajustar en contenidos de 0,01 al 0,20%. Preferiblemente, Y se puede ajustar dentro del intervalo de separación de la siguiente manera en la aleación:

- 0,01 - 0,15%
- 0,01 - 0,10%
- 35 - 0,01 - 0,08%
- 0,01 - 0,05%
- 0,01 - <0,045%

Opcionalmente, el elemento lantano se puede ajustar en contenidos de 0,001 a 0,20% en la aleación. Preferiblemente, La se puede ajustar dentro del intervalo de separación de la siguiente manera en la aleación:

ES 2 605 948 T3

- 0,001 - 0,15%
- 0,001 - 0,10%
- 0,001 - 0,08%
- 0,001 - 0,05%

5 - 0,01 - 0,05%

Opcionalmente, el elemento Ce se puede ajustar en contenidos de 0,001 a 0,20% en la aleación. Preferiblemente, Ce se puede ajustar dentro del intervalo de separación de la siguiente manera en la aleación:

- 0,001 - 0,15%
- 0,001 - 0,10%

10 - 0,001 - 0,08%

- 0,001 - 0,05%
- 0,01 - 0,05%

Opcionalmente, en el caso de adición simultánea de Ce y La, también se pueden usar metales mixtos de cerio, y específicamente con contenidos de 0,001 a 0,20%. Preferentemente el metal mixto de cerio se puede ajustar dentro del intervalo de separación de la siguiente manera en la aleación:

15

- 0,001 - 0,15%
- 0,001 - 0,10%
- 0,001 - 0,08%
- 0,001 - 0,05%

20 - 0,01 - 0,05%

Opcionalmente, el elemento Nb se puede ajustar en contenidos de 0,0 a 1,10% en la aleación. Preferiblemente, Nb se puede ajustar dentro del intervalo de separación de la siguiente manera en la aleación:

- 0,001 - < 1,10%
- 0,001 - < 0,70%

25 - 0,001 - < 0,50%

- 0,001 - 0,30%
- 0,01 - 0,30%
- 0,10 - 1,10%
- 0,20 - 0,70%

30 - 0,10 - 0,50%

Si Nb está contenido en la aleación, la Fórmula 4a se debe complementar en un término con Nb como sigue:

$$F_p = Cr + 0,272*Fe + 2,36*Al + 2,22*Si + 2,48*Ti + 1,26*Nb + 0,374*Mo + 0,538*W - 11,8*C \quad (4b)$$

en donde Cr, Fe, Al, Si, Ti, Nb, Mo, W y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

Si es necesario, el circonio se puede emplear en contenidos entre 0,01 y 0,20%. Preferentemente, el Zr se puede ajustar dentro del intervalo de separación de la siguiente manera en la aleación:

35

- 0,01 - 0,15%
- 0,01 - < 0,10%
- 0,01 - 0,07%
- 0,01 - 0,05%

ES 2 605 948 T3

Opcionalmente, el circonio también se puede sustituir total o parcialmente por

- 0,001 - 0,20% de hafnio.

Opcionalmente, en la aleación también puede estar contenido 0,001 a 0,60% de tántalo.

Opcionalmente, el elemento boro puede estar contenido como sigue en la aleación:

- 5 - 0,0001 - 0,008%

Los contenidos preferidos pueden indicarse como sigue:

- 0,0005 - 0,008%
- 0,0005 - 0,004%

- 10 Además, la aleación puede contener entre 0,0 y 5,0% de cobalto que, además, se puede limitar aún más como sigue:

- 0,01 a 5,0%
- 0,01 a 2,0%
- 0,1 a 2,0%
- 0,01 a 0,5%

- 15 Además, como máximo puede estar contenido 0,5% de Cu en la aleación.

El contenido en cobre puede estar restringido adicionalmente como sigue:

- Cu máx. < 0,05%
- Cu máx. < 0,015%.

Si Cu está contenido en la aleación, la Fórmula 4a se debe complementar en un término con Cu como sigue:

- 20 $F_p = Cr + 0,272*Fe + 2,36*Al + 2,22*Si + 2,48*Ti + 0,477*Cu + 0,374*Mo + 0,538*W - 11,8*C$ (4c)

en donde Cr, Fe, Al, Si, Ti, Cu, Mo, W y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

Si Nb y Cu están contenidos en la aleación, la Fórmula 4a se debe complementar en un término con Nb y en un término con Cu como sigue:

$$F_p = Cr + 0,272*Fe + 2,36*Al + 2,22*Si + 2,48*Ti + 1,26*Nb + 0,477*Cu + 0,374*Mo + 0,538*W - 11,8*C \quad (4d)$$

- 25 en donde Cr, Fe, Al, Si, Ti, Nb, Cu, Mo, W y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

Además, como máximo puede estar contenido 0,5% de vanadio en la aleación.

Por último, los elementos plomo, zinc y estaño pueden estar presentes como impurezas en contenidos como siguen:

- 30
- | | |
|---------|--------|
| Pb máx. | 0,002% |
| Zn máx. | 0,002% |
| Sn máx. | 0,002% |

Además, se puede cumplir opcionalmente la siguiente relación, que describe una procesabilidad particularmente buena:

$$F_a \leq 60 \text{ con} \quad (5a)$$

$$F_a = Cr + 20,4*Ti + 201*C \quad (6a)$$

- 35 en donde Cr, Ti y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

Los intervalos preferidos se pueden ajustar con:

$$F_a \leq 54 \quad (5b)$$

Si Nb está contenido en la aleación, la Fórmula 6a se debe complementar en un término con Nb como sigue:

ES 2 605 948 T3

$$F_a = Cr + 6,15 \cdot Nb + 20,4 \cdot Ti + 201 \cdot C \quad (6b)$$

en donde Cr, Nb, Ti y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

Además, se puede cumplir opcionalmente la siguiente relación, que describe una resistencia térmica o resistencia a la fluencia especialmente buena:

$$5 \quad F_k \geq 45 \text{ con} \quad (7a)$$

$$F_k = Cr + 19 \cdot Ti + 10,2 \cdot Al + 12,5 \cdot Si + 98 \cdot C \quad (8a)$$

en donde Cr, Ti, Al, Si y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

Los intervalos preferidos se pueden ajustar con:

$$F_k \leq 49 \quad (7b)$$

$$10 \quad F_k \leq 53 \quad (7c)$$

Si Nb y/o B está contenido en la aleación, la Fórmula 8a se debe complementar en un término con Nb y/o B como sigue:

$$F_k = Cr + 19 \cdot Ti + 34,3 \cdot Nb + 10,2 \cdot Al + 12,5 \cdot Si + 98 \cdot C + 2245 \cdot B \quad (8b)$$

en donde Cr, Ti, Nb, Al, Si, C y B son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

15 La aleación de acuerdo con la invención se funde preferiblemente en un horno, seguido de un tratamiento en un sistema de VOD o VLF. Sin embargo, también es posible una fusión y colada en vacío. A continuación, la aleación se funde en bloques o como colada continua. Si es necesario, el bloque se recuece a continuación, durante 0,1 h a 70 h, a temperaturas entre 900°C y 1270°C. Además, es posible volver a fundir la aleación adicionalmente con ESU y/o VAR. A partir de entonces, la aleación se trabaja a la forma deseada de producto semiacabado. Para ello, se recuece si es necesario durante 0,1 h a 70 h, a temperaturas entre 900°C y 1270°C, y después se forma en caliente, opcionalmente con recocidos intermedios de 0,05 h a 70 h entre 900°C y 1270°C. Opcionalmente, la superficie del material también se puede retirar para una limpieza química y/o mecánica de vez en cuando (incluso varias veces) y/o al final. Después de la terminación de la conformación en caliente, se puede realizar opcionalmente una conformación en frío a la forma deseada del producto semiacabado con grados de deformación de hasta el 98%, opcionalmente, con recocidos intermedios durante 0,1 min a 70 h, entre 700°C y 1250°C, opcionalmente, bajo gas protector, tal como argón o hidrógeno, por ejemplo, seguido de enfriamiento al aire, llevado a cabo en la atmósfera de recocido agitado o en el baño de agua. Opcionalmente, se pueden llevar a cabo limpiezas químicas y/o mecánicas de la superficie del material, de vez en cuando y/o después del último recocido.

30 La aleación de acuerdo con la invención se puede producir y emplear fácilmente en las formas de producto de tipo banda, chapa, barra, alambre, tubería con soldadura longitudinal y tubería sin soldadura.

Estas formas de producto se producen con un tamaño medio de grano de 5 µm a 600 µm. El intervalo preferido se encuentra entre 20 µm y 200 µm.

35 La aleación de acuerdo con la invención se utiliza preferiblemente en áreas en las que prevalecen las condiciones de carburación, tal como, por ejemplo, en piezas estructurales, especialmente tuberías, en la industria petroquímica. Además, también es adecuada para la construcción de hornos.

Pruebas realizadas:

Las fases que aparecen en equilibrio se calcularon para las diferentes variantes de aleación con el programa JMatPro de Thermotech. Como base de datos para los cálculos se utilizó el banco de datos TTNI7 para las aleaciones a base de níquel de Thermotech.

40 La conformabilidad se determina en un ensayo de tracción según DIN EN ISO 6892-1 a temperatura ambiente. En el mismo se determinan el límite elástico $R_{p0,2}$, la resistencia a la tracción R_m y el alargamiento A hasta la rotura. El alargamiento A se determina en la muestra fracturada por la elongación de la longitud de referencia inicial L_0 :

$$A = (L_u - L_0)/L_0 = 100\% = \Delta L/L_0 \cdot 100\%$$

en donde L_u = longitud de referencia después de la fractura.

45 Dependiendo de la longitud de referencia, el alargamiento a la rotura se caracteriza por índices:

Por ejemplo, para A_5 la longitud de referencia es $L_0 = 5 \cdot d_0$, en donde d_0 = diámetro inicial de una muestra circular.

Los ensayos se realizaron en muestras circulares con un diámetro de 6 mm en la zona de medida y una longitud de

referencia L_0 de 30 mm. El muestreo se llevó a cabo transversalmente respecto a la dirección de deformación del producto semiacabado. La velocidad de deformación para $R_{p0.2}$ era 10 MPa/s y para R_m $6,7 \cdot 10^{-3}$ 1/s (40%/min).

La magnitud del alargamiento A en el ensayo de tracción a temperatura ambiente puede ser tomada como una medida de la deformabilidad. Un material fácilmente procesable debe tener un alargamiento de al menos 50%.

- 5 La resistencia térmica se determina en un ensayo de tracción en caliente de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6892-2. En el mismo se determina el límite elástico $R_{p0.2}$, la resistencia a la tracción R_m y el alargamiento A hasta la rotura, de forma análoga al ensayo de tracción a temperatura ambiente (DIN EN ISO 6892-1).

10 Los ensayos se realizaron en muestras circulares con un diámetro de 6 mm en la zona de medida y una longitud de referencia inicial L_0 de 30 mm. El muestreo se llevó a cabo transversalmente respecto a la dirección de deformación del producto semiacabado. La velocidad de deformación para $R_{p0.2}$ era $8,33 \cdot 10^{-5}$ 1/s (0,5%/min) y para R_m $8,33 \cdot 10^{-4}$ 1/s (5%/min).

15 Cada muestra se monta a temperatura ambiente en una máquina de ensayo de tracción y se calienta sin carga con una fuerza de tracción hasta la temperatura deseada. Después de alcanzar la temperatura de ensayo, la muestra se mantiene sin carga durante una hora (600°C) o dos horas (700°C a 1100°C) para equilibrar la temperatura. A partir de entonces, la muestra se carga con una fuerza de tracción, de tal manera que las velocidades de deformación deseadas se mantienen, y la prueba comienza.

La resistencia a la fluencia de un material mejora con el aumento de la resistencia térmica. Por lo tanto la resistencia térmica también se utiliza para la evaluación de la resistencia a la fluencia de los distintos materiales.

20 La resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas se determinó en un ensayo de oxidación a 1000°C en aire, en donde el ensayo se interrumpió cada 96 horas y se determinaron los cambios dimensionales de las muestras debido a la oxidación. Las muestras se colocaron en crisoles de cerámica durante el ensayo, de modo que se recogió el óxido que se hubiera podido desprender y la masa del óxido desprendido se puede determinar por el peso del crisol que contiene los óxidos. La suma de la masa del óxido desprendido y del cambio en la masa de las muestras, corresponde a la variación de masa bruta de la muestra. El cambio de masa específico es el cambio de masa con respecto a la superficie de las muestras. En lo sucesivo, estos se denominan m_{neto} para el cambio específico de masa neta, m_{bruto} para el cambio específico de masa bruta, m_{spall} para el cambio de masa específico de los óxidos desprendidos. Los ensayos se llevaron a cabo en muestras con un espesor de aproximadamente 5 mm. Tres muestras se extrajeron de cada lote, y los valores mostrados son los valores medios de estas 3 muestras.

Descripción de las propiedades

30 Además de una excelente resistencia al desprendimiento de polvo metálico, la aleación de acuerdo con la invención también debe tener las siguientes propiedades:

- buena estabilidad de fase
- buena procesabilidad
- buena resistencia a la corrosión en aire, similar a la de la aleación 602CA (N06025)
- 35 • buena resistencia térmica/resistencia a la fluencia.

Estabilidad de fase

40 En el sistema de níquel-cromo-aluminio-hierro con adiciones de Ti y/o Nb, se pueden formar diversas fases TCP de fragilización, tales como, por ejemplo, fases laves, fases sigma o fases μ o también fases η de fragilización o fases ϵ , dependiendo del contenido de la aleación (véase, por ejemplo, Ralf Bürgel, Handbuch der Hochtemperaturwerkstofftechnik, 3ª edición, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2006, páginas 370-374). El cálculo de las fracciones de la fase de equilibrio como una función de la temperatura, por ejemplo, de la carga 111389 para N06690, (véase la Tabla 2, composiciones típicas) muestra matemáticamente la formación de cromo α con un bajo contenido en Ni y/o Fe (fase BCC en la Fig. 2) por debajo de 720°C ($T_{s\text{BCC}}$) en grandes proporciones. Sin embargo, esta fase se forma solo con dificultad, ya que es analíticamente muy diferente del material de base. Sin embargo, si la temperatura de formación de $T_{s\text{BCC}}$ de esta fase es muy alta, puede ocurrir sin duda, como se describe, por ejemplo, en E. "Slevolden, J.Z. Albertsen. U. Fink, "Tjeldbergodden Methanol Plant: Metal Dusting Investigations, Corrosion/2011, separata n° 11144 (Houston, TX: NACE 2011), pág. 15" para una variante de la aleación 693 (UNS 06693). Esta fase es frágil y conduce a una fragilización no deseada del material. La Figura 3 y la Figura 4 muestran los diagramas de fase de las variantes de la aleación 693 (del documento de patente de EE.UU. n° 4.882.125 Tabla 1) de la aleación 3 o de la aleación 10 en la Tabla 2. La aleación 3 tiene una temperatura de formación $T_{s\text{BCC}}$ de 1079°C, la aleación 10 de 639°C. En "E. Slevolden, J.Z. Albertsen. U. Fink, Tjeldbergodden Methanol Plant: Metal Dusting Investigations, "Corrosion/2011, separata n° 11144 (Houston, TX: NACE 2011), pág. 15", no se describe el análisis exacto de la aleación en la que se produce el cromo α (BCC). Sin embargo, se puede suponer que, entre los ejemplos presentados en la Tabla 2 para la aleación 693, se puede formar cromo α (fase BCC) en los análisis que tienen matemáticamente las

5 temperaturas más altas de formación $T_{s\ BCC}$ (como la aleación 10, por ejemplo). En un análisis corregido (con una reducción de la temperatura de formación $T_{s\ BCC}$, se observó cromo α solo en la proximidad de la superficie, en "E. Slevoiden, J.Z. Albertsen. U. Fink, Tjeldbergodden Methanol Plant: Metal Dusting Investigations, Corrosion/2011, separata n° 11144 (Houston, TX: NACE 2011), pág. 15". Para evitar la aparición de una fase tal de fragilización, la temperatura de formación $T_{s\ BCC}$ en las aleaciones de acuerdo con la invención debe ser menor o igual a 939°C, la temperatura de formación $T_{s\ BCC}$ más baja entre los ejemplos para la aleación 693 de la Tabla 2 (documento de patente de EE.UU. n° 4.88.125 Tabla 1).

Este es el caso en particular cuando se cumple la siguiente fórmula:

$$F_p \leq 39,9 \text{ con} \quad (3a)$$

$$10 \quad F_p = Cr + 0,272*Fe + 2,36*Al + 2,22*Si + 2,48*Ti + 0,374*Mo + 0,538*W - 11,8*C \quad (4a)$$

en donde Cr, Al, Fe, Si, Ti, Nb, Cu, Mo, W y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

La Tabla 2 con las aleaciones de acuerdo con la técnica anterior muestra que F_p para la aleación 8, la aleación 3 y la aleación 2 es $> 39,9$ y para la aleación 10 es exactamente 39,9. Para todas las demás aleaciones con $T_{s\ BCC} < 939^\circ C$, F_p es $\leq 39,9$.

15 Procesabilidad

La capacidad de conformación será considerada en este documento como un ejemplo de procesabilidad.

20 Una aleación puede ser endurecida por varios mecanismos, de modo que tenga una alta resistencia térmica o resistencia a la fluencia. Por lo tanto, una aleación con otro elemento provoca un aumento mayor o menor de la resistencia (endurecimiento en solución sólida), en función del elemento. Un aumento de la resistencia a través de partículas o precipitados finos (endurecimiento por precipitación) es mucho más eficaz. Esto puede tener lugar, por ejemplo, por la fase γ' , que se forma por adiciones de Al y otros elementos, tales como, por ejemplo, Ti, a una aleación de níquel, o a través de carburos, que se forman por adición de carbono a una aleación de níquel que contiene cromo (véase, por ejemplo, Ralf Bürgel, Handbuch der Hochtemperaturwerkstofftechnik, 3ª edición, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2006, páginas 358-369).

25 El aumento del contenido en elementos que forman la fase γ' , o del contenido en C, de hecho aumenta la resistencia térmica, pero cada vez deteriora más la deformabilidad, incluso en estado recocido por disolución.

Para un material que sea muy fácilmente deformable, se desean alargamientos A5 en el ensayo de tracción a temperatura ambiente de $\geq 50\%$, pero al menos de $\geq 45\%$.

30 Esto se consigue, en particular, cuando se cumple la siguiente relación entre los elementos Cr, Nb, Ti y C que forman carburo:

$$F_a \leq 60 \text{ con} \quad (5a)$$

$$F_a = Cr + 6,15*Nb + 20,4*Ti + 201*C \quad (6b)$$

en donde Cr, Nb, Ti y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

Resistencia térmica/resistencia a la fluencia

35 Al mismo tiempo, el límite elástico o la resistencia a la tracción a temperaturas más altas deben alcanzar al menos los valores de la aleación 601 (véase la Tabla 4).

$$600^\circ C: \text{ límite elástico } R_{p0,2} > 150 \text{ MPa}; \text{ resistencia a la tracción } R_m > 500 \text{ MPa} \quad (9a, 9b)$$

$$800^\circ C: \text{ límite elástico } R_{p0,2} > 130 \text{ MPa}; \text{ resistencia a la tracción } R_m > 135 \text{ MPa} \quad (9c, 9d)$$

40 Sería deseable que el límite elástico o la resistencia a la tracción estuviera en el rango de valores de la aleación 602CA (véase la Tabla 4). Se deben cumplir al menos 3 de las 4 relaciones siguientes:

$$600^\circ C: \text{ límite elástico } R_{p0,2} > 230 \text{ MPa}; \text{ resistencia a la tracción } R_m > 550 \text{ MPa} \quad (10a, 10b)$$

$$800^\circ C: \text{ límite elástico } R_{p0,2} > 180 \text{ MPa}; \text{ resistencia a la tracción } R_m > 190 \text{ MPa} \quad (10c, 10d)$$

Esto se consigue, en particular, cuando se cumple la siguiente relación entre los elementos principalmente de endurecimiento:

$$45 \quad F_k \leq 45 \text{ con} \quad (7a)$$

$$F_k = Cr + 19*Ti + 34,3*Nb + 10,2*Al + 12,5*Si + 98*C + 2,245*B \quad (8b)$$

en donde Cr, Ti, Nb, Al, Si, C y B son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

Resistencia a la corrosión:

La aleación de acuerdo con la invención debe tener una buena resistencia a la corrosión en aire, similar a la de la aleación 602CA (N06025).

5 Ejemplos

Preparación:

Las Tablas 3a y 3b muestran los análisis de las cargas fundidas a escala de laboratorio junto con algunas cargas fundidas a escala industrial para comparación, de acuerdo con la técnica anterior, de la aleación 602CA (N06025), la aleación 690 (N06690), la aleación 601 (N06601). Las cargas de acuerdo con la técnica anterior están marcadas con una T, aquellas de acuerdo con la invención con una E. Las cargas correspondientes a la escala de laboratorio están marcadas con una L, las cargas fundidas a escala industrial con una G.

Los bloques de las aleaciones fundidas a vacío a escala de laboratorio en la Tabla 3a y b se recocieron durante 8 h entre 900°C y 1270°C, y mediante laminado en caliente y más recocidos intermedios entre 900°C y 1270°C, durante 0,1 a 1 h, con un espesor final de 13 mm o 6 mm laminados en caliente. Las láminas producidas de esta manera fueron recocidas en solución durante 1 h entre 900°C y 1270°C. Las muestras necesarias para las mediciones fueron preparadas a partir de estas láminas.

En las aleaciones fundidas a escala industrial, se tomó una muestra de la producción a escala industrial de una lámina producida comercialmente de espesor adecuado. Las muestras necesarias para las mediciones fueron preparadas a partir de estas láminas.

20 Todas las variantes de aleación tenían típicamente un tamaño de partícula de 70 a 300 µm.

Para las cargas ejemplares en la Tabla 3a y 3b, se compararon las siguientes propiedades:

- Resistencia al desprendimiento de polvo metálico
- Estabilidad de fase
- Capacidad de deformación en base al ensayo de tracción a temperatura ambiente
- 25 - Resistencia térmica/resistencia a la fluencia por medio de ensayos de tracción en caliente
- Resistencia a la corrosión por medio de una prueba de oxidación

En las cargas fundidas a escala de laboratorio 2297 a 2308 y 250060 a 250149, pero sobre todo para las cargas de acuerdo con la invención marcadas con E (2301, 250129, 250132, 250133, 250134, 250137, 240138, 250147, 250148), se cumple la fórmula (2a) $Al + Cr \geq 28$. Por lo tanto, cumplen con el requerimiento que se ha impuesto de resistencia al desprendimiento de polvo metálico.

Para las aleaciones seleccionadas de acuerdo con la técnica anterior en la Tabla 2 y para todos las cargas de laboratorio (Tablas 3a y 3b), se calcularon por tanto los diagramas de fase y se introdujo la temperatura de formación $T_{s, BCC}$ en las Tablas 2 y 3a. Para las composiciones en las Tablas 2, así como 3a y 3b, también se calculó el valor de F_p de acuerdo con la Fórmula 4a. F_p es mayor cuanto mayor es la temperatura de formación $T_{s, BCC}$. Todos los ejemplos de N06693 con una temperatura de formación $T_{s, BCC}$ mayor que la de la aleación 10, tienen una $F_p > 39,9$. Por consiguiente, el requisito $F_p \leq 39,9$ (fórmula 3a) es un buen criterio para la obtención de una estabilidad de fase adecuada en una aleación. Todas las cargas de laboratorio de la Tabla 3a y 3b cumplen el criterio $F_p \leq 39,9$.

En la Tabla 4 se introduce el límite elástico $R_{p0,2}$, la resistencia a la tracción R_m y el alargamiento A_5 para temperatura ambiente (TA) y para 600°C, asimismo la resistencia a la tracción R_m para 800°C. Los valores de F_a y F_k también se registraron.

Las cargas ejemplares 156817 y 160483 de la aleación de acuerdo con la técnica anterior, la aleación 602 CA en la Tabla 4, tienen comparativamente un alargamiento A_5 relativamente pequeño a temperatura ambiente de 36 o 42%, que está por debajo de los requisitos para una buena deformabilidad. F_a es > 60 y por lo tanto por encima del intervalo que caracteriza una buena deformabilidad. Todas las aleaciones de acuerdo con la invención (E) muestran un alargamiento $> 50\%$. Por lo tanto, cumplen con los requisitos. F_a es < 60 para todas las aleaciones de acuerdo con la invención. Por lo tanto, se encuentran en el intervalo de buena deformabilidad. El alargamiento es particularmente alto cuando F_a es comparativamente pequeña.

La carga ejemplar 156658 de la aleación de acuerdo con la técnica anterior, la aleación 601 en la Tabla 4, es un ejemplo de los requisitos mínimos para el límite elástico y la resistencia a la tracción a 600°C y 800°C, mientras que las cargas ejemplares 156817 y 160483 de la aleación de acuerdo con la técnica anterior, la aleación 602 CA, son

5 por el contrario ejemplos de valores muy buenos de límite elástico y resistencia a la tracción a 600°C y 800°C. La aleación 601 representa un material que muestra los requisitos mínimos de resistencia térmica y resistencia a la fluencia, que se describen en las relaciones 9a a 9d, la aleación 602 CA, un material que muestra una excelente resistencia térmica y resistencia a la fluencia, que se describen en las relaciones 10a a 10d. Para ambas aleaciones, el valor de F_k es mucho mayor que 45, y para la aleación 602 CA es, además, incluso mucho más alto que el valor de la aleación 601, lo que refleja los valores de resistencia elevados de la aleación 602 CA. Por lo tanto, las aleaciones de acuerdo con la invención (E) muestran todas un límite elástico y resistencia a la tracción a 600°C y 800°C en el intervalo de o considerablemente superior al de la aleación 601, y también cumplen las relaciones 9a a 9d. Se encuentran en el intervalo de los valores de la aleación 602 CA y también cumplen los requisitos deseables, es decir, 3 de las 4 relaciones 10a a 10d. F_k es también mayor que 45 para todas las aleaciones de acuerdo con la invención en los ejemplos de la Tabla 4, y de hecho es incluso mayor que 54 en la mayoría de los casos y por lo tanto en el intervalo que se caracteriza por una buena resistencia térmica y resistencia a la fluencia. Entre las cargas de laboratorio que no son de acuerdo con la invención, las cargas 2297 y 2300 son un ejemplo de que no se cumplen las relaciones 9a a 9d y también se da $F_k < 45$.

15 La Tabla 5 muestra los cambios dimensionales específicos después de un ensayo de oxidación a 1100°C en aire, después de 11 ciclos de 96 h, es decir, un total de 1056 h. El cambio dimensional bruto específico, el cambio dimensional neto específico y el cambio dimensional específico de los óxidos desprendidos después de 1056 horas, se indica en la Tabla 5. Las cargas a modo de ejemplo de las aleaciones de acuerdo con la técnica anterior, la aleación 601 y la aleación 690, mostraban un cambio dimensional bruto mucho mayor que la aleación 602 CA, siendo el de la aleación 601 incluso claramente mayor que el de la aleación 690. Ambas forman una capa de óxido de cromo que crece más rápido que una capa de óxido de aluminio. La aleación 601 todavía contiene aproximadamente 1,3% de Al. Este contenido es demasiado bajo para formar una capa de óxido de aluminio, aunque solo sea en parte cerrada, por lo que el aluminio en el interior del material metálico se oxida por debajo de la capa de óxido (oxidación interna), lo que produce un mayor aumento de masa en comparación con la aleación 690. La aleación 602 CA tiene aproximadamente 2,3% de aluminio. Por lo tanto en esta aleación se puede formar una capa de óxido de aluminio, al menos parcialmente cerrada, por debajo de la capa de óxido de cromo. Esto reduce marcadamente el crecimiento de la capa de óxido y por lo tanto también el aumento específico en masa. Todas las aleaciones de acuerdo con la invención (E) contienen al menos 2% de aluminio y, por lo tanto, tienen un aumento bruto en masa igualmente pequeño o más pequeño, que el de la aleación 602 CA. Además, todas las aleaciones de acuerdo con la invención muestran, de manera similar a las cargas a modo de ejemplo de la aleación 602 CA, desprendimientos en la zona de precisión de medida, mientras que la aleación 601 y la aleación 690 muestran grandes desprendimientos.

Por lo tanto, los límites reivindicados para la aleación "E" de acuerdo con la invención se pueden establecer con detalle como sigue:

35 Contenidos muy bajos en Cr significan que la concentración de Cr en la interfase óxido-metal disminuye muy rápidamente por debajo del límite crítico durante el uso de la aleación en un ambiente corrosivo, de modo que ya no se puede formar una capa de óxido de cromo pura cerrada en caso de un daño en la capa de óxido, sino que se pueden formar otros óxidos menos protectores. Por lo tanto, 24% de Cr es el límite inferior para el cromo. Contenidos demasiado altos en Cr afectan negativamente a la estabilidad de fase de la aleación, sobre todo con altos contenidos en aluminio de $\geq 1,8\%$. Por lo tanto, se debe considerar 33% de Cr como el límite superior.

40 La formación de una capa de óxido de aluminio por debajo de la capa de óxido de cromo reduce la tasa de oxidación. Por debajo de 1,8% de Al, la capa de óxido de aluminio que se forma es demasiado incompleta para poder desarrollar por completo su efecto. Contenidos demasiado altos en Al afectan negativamente a la procesabilidad de la aleación. Por lo tanto un contenido en Al de 4,0% constituye el límite superior.

45 Los costes de la aleación aumentan con la reducción del contenido en hierro. Por debajo de 0,1%, los costes aumentan de forma desproporcionada, ya que se debe utilizar un material primario especial. Por razones de costes, por lo tanto, 0,1% de Fe debe ser considerado el límite inferior. Con el aumento del contenido en hierro, disminuye la estabilidad de fase (formación de fases fragilizantes), especialmente con altos contenidos en cromo y aluminio. Por lo tanto 7% de Fe es un límite superior razonable para asegurar la estabilidad de fase de la aleación de acuerdo con la invención.

50 El Si es necesario durante la producción de la aleación. Por lo tanto, un contenido mínimo de 0,001% es necesario. Un contenido demasiado elevado a su vez afecta negativamente a la procesabilidad y la estabilidad de fase, especialmente con altos contenidos de aluminio y cromo. Por consiguiente, el contenido en Si se limita a 0,50%.

Un contenido mínimo de 0,005% de Mn es necesario para la mejora de la procesabilidad. El manganeso se limita al 2,0%, ya que este elemento reduce la resistencia a la oxidación.

55 El titanio aumenta la resistencia a temperatura elevada. A partir de 0,60%, el comportamiento de oxidación puede verse afectado en gran medida, por ello 0,60% es el valor máximo.

Incluso contenidos muy bajos en Mg y/o Ca mejoran el procesamiento a través de la unión de azufre, lo que evita la aparición de eutécticos NiS de bajo punto de fusión. Por lo tanto, para Mg y Ca es necesario un contenido mínimo de

0,0002%. Con contenidos demasiado altos, se pueden formar fases Ni-Mg o fases Ni-Ca intermetálicas, que a su vez perjudican en gran medida la procesabilidad. Por consiguiente, el contenido en Mg y/o Ca se limita a un máximo de 0,05%.

5 Un contenido mínimo de 0,005% de C es necesario para una buena resistencia a la fluencia. El C se limita a un máximo de 0,12%, ya que este elemento a partir de ese contenido reduce la procesabilidad debido a una excesiva formación de carburos primarios.

10 Un contenido mínimo de 0,001% de N es necesario, con el que se mejora la procesabilidad del material. El N se limita a un máximo de 0,05%, ya que este elemento reduce la procesabilidad debido a la formación de carbonitruros brutos. El contenido en oxígeno debe ser $\leq 0,020\%$, con el fin de garantizar la capacidad de producción de la aleación. Un contenido demasiado bajo de oxígeno aumenta los costes. Por lo tanto, el contenido en oxígeno es de $\geq 0,001\%$.

El contenido en fósforo debe ser inferior o igual a 0,030%, ya que este elemento de superficie activa perjudica la resistencia a la oxidación. Un contenido demasiado bajo en P aumenta los costes. Por lo tanto, el contenido en P es $\geq 0,001\%$.

15 El contenido en azufre se debe ajustar tan bajo como sea posible, ya que este elemento de superficie activa perjudica la resistencia a la oxidación. Por lo tanto, 0,010% de S se establece como máximo.

El molibdeno se limita a un máximo de 2,0%, ya que este elemento reduce la resistencia a la oxidación.

El tungsteno se limita a un máximo de 2,0%, ya que este elemento también reduce la resistencia a la oxidación.

20 Se debe cumplir la siguiente relación entre Cr y Al, de manera que se consiga suficiente resistencia al desprendimiento de polvo metálico:

$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 28 \quad (2a)$$

en donde Cr y Al son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa. Solo entonces el contenido en elementos formadores de óxido es suficientemente alto para asegurar una suficiente resistencia al desprendimiento de polvo metálico.

25 Además, se debe cumplir la siguiente relación, con el fin de conseguir suficiente estabilidad de fase:

$$\text{Fp} \leq 39,9 \text{ con} \quad (3a)$$

$$\text{Fp} = \text{Cr} + 0,272 \cdot \text{Fe} + 2,36 \cdot \text{Al} + 2,22 \cdot \text{Si} + 2,48 \cdot \text{Ti} + 0,374 \cdot \text{Mo} + 0,538 \cdot \text{W} - 11,8 \cdot \text{C} \quad (4a)$$

30 en donde Cr, Fe, Al, Si, Ti, Mo, W y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa. Los límites para Fp, así como la posible incorporación de otros elementos se han establecido con detalle en el texto anterior.

Si es necesario, la resistencia a la oxidación se puede mejorar adicionalmente con adiciones de elementos que son afines al oxígeno. Esto se logra mediante su incorporación en la capa de óxido y ahí en los límites de grano, bloquean los caminos de difusión del oxígeno.

35 Un contenido mínimo de 0,01% de Y es necesario, con el fin de obtener el efecto de mejorar la resistencia a la oxidación de Y. Por razones de coste, el límite superior se establece en 0,20%.

Un contenido mínimo de 0,001% de La es necesario, con el fin de obtener el efecto que mejora la resistencia a la oxidación de La. Por razones de coste, el límite superior se establece en 0,20%.

Un contenido mínimo de 0,001% de Ce es necesario, con el fin de obtener el efecto que mejora la resistencia a la oxidación de Ce. Por razones de coste, el límite superior se establece en 0,20%.

40 Un contenido mínimo de 0,001% en mezclas de metal cerio es necesario, con el fin de obtener el efecto que mejora la resistencia a la oxidación de mezclas de metal cerio. Por razones de coste, el límite superior se establece en 0,20%.

Si es necesario, se puede añadir niobio, ya que niobio también aumenta la resistencia a temperatura elevada. Contenidos más elevados aumentan los costes en gran manera. Por tanto, el límite superior se establece en 1,10%.

45 Si es necesario, la aleación también puede contener tantalio, ya que el tantalio también aumenta la resistencia a temperatura elevada. Contenidos más elevados aumentan los costes en gran manera. Por tanto, el límite superior se establece en 0,60%. Un contenido mínimo de 0,001% es necesario con el fin de lograr un efecto.

Si es necesario, la aleación también puede contener Zr. Un contenido mínimo de 0,01% de Zr es necesario, con el fin de obtener el efecto de Zr que mejora la resistencia a la temperatura elevada y la resistencia a la oxidación. Por

ES 2 605 948 T3

razones de coste, el límite superior se establece en 0,20% de Zr.

Si es necesario, Zr se puede sustituir completa o parcialmente por Hf, ya que este elemento, igual que Zr, también aumenta la resistencia a temperatura elevada y la resistencia a la oxidación. La sustitución es posible a partir de contenidos de 0,001%. Por razones de coste, el límite superior se establece en 0,20% de Hf.

- 5 Si es necesario, se puede añadir boro a la aleación, ya que el boro mejora la resistencia a la fluencia. Por lo tanto, debe estar presente un contenido de al menos 0,0001%. Al mismo tiempo, este elemento de superficie activa deteriora la resistencia a la oxidación. Por lo tanto, 0,008% de boro se establece como máximo.

El cobalto puede estar presente en esta aleación hasta el 5,0%. Contenidos más altos reducen notablemente la resistencia a la oxidación.

- 10 El cobre está limitado a un máximo de 0,5%, ya que este elemento reduce la resistencia a la oxidación.

El vanadio se limita a un máximo de 0,5%, ya que este elemento reduce igualmente la resistencia a la oxidación.

Pb está limitado a un máximo de 0,002%, ya que este elemento reduce la resistencia a la oxidación. Lo mismo se aplica para Zn y Sn.

- 15 Además, se puede cumplir opcionalmente la siguiente relación, que describe una procesabilidad buena de los elementos formadores de carburo Cr, Ti y C:

$$Fa \leq 60 \text{ con} \quad (5a)$$

$$Fa = Cr + 20,4 \cdot Ti + 201 \cdot C \quad (6a)$$

en donde Cr, Ti y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa. Los límites para Fa y la posible incorporación de otros elementos se han establecido con detalle en el texto anterior.

- 20 Además, la siguiente relación, que describe una resistencia térmica o resistencia a la fluencia especialmente buena, con respecto a los elementos que aumentan la resistencia, se puede cumplir opcionalmente:

$$Fk \geq 45 \text{ con} \quad (7a)$$

$$Fk = Cr + 19 \cdot Ti + 10,2 \cdot Al + 12,5 \cdot Si + 98 \cdot C \quad (8a)$$

- 25 en donde Cr, Ti, Al, Si y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa. Los límites para Fa y la posible incorporación de otros elementos se han establecido con detalle en el texto anterior.

Tabla 1. Aleaciones según ASTM B 168-11. Todas las cantidades están en % en masa

Aleación	Ni	Cr	Co	Mo	Nb	Fe	Mn	Al	C	Cu	Si	S	Ti	P	Zr	Y	B	N	Ce
Aleación 600- N06600	72,0 min 17,0	14,0- 17,0				6,0- 10,0	1,0 máx		0,15 máx	0,5 máx	0,5 máx	0,015 máx							
Aleación 601- N06601	58,0- 63,0	21,0- 25,0				Resto	1,0 máx	1,0- 1,7	0,10 máx	0,5 máx	0,5 máx	0,015 máx							
Aleación 617- N06617	44,5 min	20,0- 24,0	10,0- 15,0	8,0- 10,0		3,0 máx	1,0 máx	0,8- 1,5	0,05- 0,15	1,0 máx	0,5 máx	0,015 máx	0,6 máx				0,006 máx		
Aleación 690- N06690	58,0 min	27,0- 31,0				7,0- 11,0	0,5 máx		0,05 máx	0,5 máx	1,0 máx	0,015 máx							
Aleación 693- N06693	Resto	27,0- 31,0			0,5- 2,5	2,5- 6,0	1,0 máx	2,5- 4,0	0,15 máx	0,5 máx	0,5 máx	0,01 máx	1,0 máx						
Aleación 602CA- N06025	Resto	24,0- 26,0				8,0- 11,0	0,15 máx	1,8- 2,4	0,15- 0,25	0,1 máx	0,5 máx	0,010 máx	0,1- 0,2	0,020 máx	0,01- 0,10	0,05- 0,12			
Aleación 45- N06045	45 min	26,0- 29,0				21,0- 25,0	1,0 máx		0,05- 0,12	0,3 máx	2,5- 3,0	0,010 máx		0,020 máx					0,03- 0,09
Aleación 603- N06603	Resto	24,0- 26,0				8,0- 11,0	0,15 máx	2,4- 3,0	0,20- 0,40	0,50 máx	0,5 máx	0,010 máx	0,01- 0,25	0,020 máx	0,01- 0,10	0,01- 0,15			
Aleación 696- N06696	Resto	28,0- 32,0		1,0- 3,0		2,0- 6,0	1,0 máx		0,15 máx	1,5-3,0	1,0- 2,5	0,010 máx	1,0 máx						

Tabla 2. Composiciones típicas de algunas aleaciones. ASTM B 168-11 (Técnica anterior). Todas las cifras están en % en masa*)
Composición de la aleación de la Patente U.S. 4882135 Tabla 1

Aleación	Carga	C	S	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	Nb	Cu	Fe	P	Al	Zr	Y	B	T _s ^{BCC} en °C	Cr+	Al	FP
Aleación 600 N06600	164310	0,07	0,002	15,75	73,77	0,28	0,32		0,2		0,01	9,42	0,009	0,16			0,001		15,9		19,1
Aleación 601 N06601	156656	0,053	0,0016	22,95	59,58	0,72	0,24		0,47		0,04	14,4	0,008	1,34	0,015	0	0,001	669	24,3		31,2
Aleación 690 N06690	111389	0,022	0,002	28,45	61,95	0,12	0,32		0,29		0,01	8,45	0,005	0,31		0	0	720	28,8		32,7
Aleación 693 N06693	Aleación 10 *)	0,015	≤0,01	29,42	60,55	0,014	0,075		0,02	1,04	0,03	5,57		3,2			0,002	939	32,6		39,9
Aleación 693 N06693	Aleación 8 *)	0,007	≤0,01	30,00	60,34	0,11	0,38		0,23	1,13	0,03	4,63		3,08			0,002	979	33,1		41,3
Aleación 693 N06693	Aleación 3 *)	0,009	≤0,01	30,02	57,79	0,01	0,14		0,02	2,04	0,03	5,57		4,3			0,002	1079	34,3		44,5
Aleación 693 N06693	Aleación 2 *)	0,006	≤0,01	30,01	60,01	0,12	0,14		0,01	0,54	0,03	5,80		3,27			0,002	948	33,3		40,3
Aleación 602 N06025	163968	0,170	≤0,01	25,39	62,12	0,07	0,07		0,13		0,01	9,47	0,008	2,25	0,08	0,08	0,005	690	27,6		31,8
Aleación 603 N06603	52475	0,225	0,002	25,20	61,6	0,09	0,03		0,16	0,01	0,01	9,6	0,007	2,78	0,07	0,08	0,003	707	28,0		32,2
Aleación 696 N06696	Centro UNS	0,080	≤0,01	30,00	61,20	0,1	1,5	2	0,1		2	3						792	30,0		35,1

Tabla 3a. Composición de todas las cargas de laboratorio. Parte 1. Todas las cifras están en % en masa (T: una aleación de acuerdo con la técnica anterior, E: aleación de la invención, L: fundido a escala de laboratorio, G: fundido a escala industrial)

	Nombre	Carga	C	N	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	Nb	Cu	Fe	Al	W	T _s ^{BCC} en °C	Cr+Al	Fp
T G	Aleación 602 CA	156817	0,171	0,036	25,2	62,1	0,06	0,07	0,01	0,17	<0,01	0,01	9,6	2,36	-	683	27,6	31,9
T G	Aleación 602 CA	160483	0,172	0,025	25,7	62,0	0,06	0,05	0,02	0,14	0,01	0,01	9,4	2,17	--	683	27,8	31,8
T G	Aleación 601	156656	0,053	0,018	23,0	59,6	0,72	0,24	0,04	0,47	0,01	0,04	14,4	1,34	0,01	669	24,3	31,2
T G	Aleación 690	80116	0,010	0,025	27,8	62,8	0,18	0,15	0,01	0,31	<0,01	0,01	8,5	0,14	-	683	27,9	31,4
T G	Aleación 690	111389	0,022	0,024	28,5	62,0	0,12	0,32	<0,01	0,29	0,01	0,01	8,5	0,31	-	720	28,8	32,7
L	Cr30Al1La	2297	0,018	0,023	29,9	68,0	0,25	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,56	1,04	<0,01	737	30,9	32,5
L	Cr30Al1LaT	2300	0,019	0,021	30,2	67,5	0,25	0,08	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,54	1,3	<0,01	737	31,5	33,3
L	Cr30Al1TiLa	2298	0,018	0,022	29,9	67,5	0,25	0,08	<0,01	0,3	<0,01	<0,01	0,55	1,28	<0,01	759	31,2	33,8
L	Cr30Al1TiNbLa	2308	0,017	0,028	30,1	67,1	0,25	0,08	<0,01	0,31	0,28	<0,01	0,53	1,25	0,01	772	31,4	34,3
L	Cr30Al1ClLaTi	2299	0,060	0,021	30,1	67,6	0,25	0,09	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,54	1,25	0,01	730	31,3	32,7
L	Cr30Al1ClLa	2302	0,049	0,02	30,1	67,1	0,26	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,57	1,65	<0,01	730	31,8	33,8
E L	Cr30Al2La	2301	0,015	0,021	30,2	66,6	0,25	0,08	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,54	2,25	<0,01	809	32,4	35,6
L	Cr30Al1Ti	250060	0,017	0,027	29,6	67,9	0,24	0,11	<0,01	0,31	<0,01	<0,01	0,54	1,16	0,01	759	30,8	33,3
L	Cr30Al1Ti	250063	0,017	0,024	29,9	67,4	0,25	0,10	<0,01	0,31	<0,01	<0,01	0,53	1,39	<0,01	759	31,3	34,2
L	Cr30Al1TiNb	250066	0,016	0,022	29,9	67,1	0,24	0,09	<0,01	0,31	0,31	<0,01	0,50	1,42	0,01	772	31,3	34,6
L	Cr30Al1TiNb	250065	0,017	0,025	30,3	67,1	0,24	0,10	0,01	0,3	0,31	<0,01	0,05	1,41	0,01	768	31,7	34,8
L	Cr30Al1TiNbZr	250067	0,019	0,020	29,7	67,2	0,25	0,10	0,02	0,31	0,31	<0,01	0,53	1,47	0,01	776	31,1	34,4
L	Cr30Al1TiNb	250068	0,017	0,024	29,8	66,6	0,25	0,09	0,01	0,31	0,88	<0,01	0,53	1,43	0,02	799	31,2	35,2
E L	Cr28Al2	250129	0,018	0,025	28,2	68,3	0,25	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,57	2,51	<0,01	740	30,7	34,3
E L	Cr28Al2Y	250130	0,022	0,022	28,1	68,6	0,25	0,07	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,51	2,61	<0,01	766	30,7	34,3
E L	Cr28Al2YC1	250132	0,059	0,022	28,3	68,2	0,27	0,06	<0,01	<0,01	0,01	0,02	0,60	2,61	0,02	762	30,9	34,1
E L	Cr28Al2Nb.5C1	250133	0,047	0,022	28,3	67,7	0,25	0,06	0,01	<0,01	0,50	0,02	0,52	2,76	0,02	800	31,1	35,2
E L	Cr28Al2Nb.5C1	250148	0,049	0,019	27,9	67,9	0,26	0,07	<0,01	<0,01	0,56	0,03	0,48	2,62	0,01	779	30,5	34,5
E L	Cr28Al2Nb1C1	250134	0,048	0,026	28,2	67,1	0,26	0,09	0,02	<0,01	1,06	0,03	0,48	2,84	0,02	830	31,1	36,1
E L	Cr28Al2Nb1C1	250147	0,045	0,017	28,4	67,5	0,27	0,07	0,02	<0,01	0,90	0,02	0,43	2,15	0,02	774	30,5	34,3
E L	Cr28Al2Nb1C1Y	250149	0,054	0,020	27,9	67,2	0,27	0,06	0,01	<0,01	1,04	0,03	0,45	2,64	<0,01	800	30,6	35,1
E L	Cr28Al2TiC1	250137	0,063	0,024	28,2	67,7	0,27	0,09	<0,01	0,15	<0,01	0,03	0,5	2,88	<0,01	788	31,0	34,9
E L	Cr28Al2TiC1	250138	0,053	0,018	28,3	68,4	0,27	0,05	<0,01	0,16	<0,01	0,03	0,45	2,62	0,01	774	30,9	34,5

Tabla 3b. Composición de las cargas de laboratorio. Parte 2. Todas las cifras están en % en masa (para todas las aleaciones se aplica: Pb: máx. 0,002%, Zn: máx. 0,002%, Sn: máx. 0,002%) (Significado de T, E, G, L, véase Tabla 3a)

	Nombre	Carga	S	P	Mg	Ca	V	Zr	Co	Y	La ₋	B	Hf	Ta	Ce	O
T	G Aleación602CA	156817	0,002	0,005	0,004	0,001	0,03	0,08	0,05	0,060	-	0,003	-	-	-	0,001
T	G Aleación602CA	160483	<0,002	0,007	0,010	0,002	-	0,09	0,04	0,070	-	0,003	-	-	-	0,001
T	G Aleación601	156656	0,002	0,008	0,012	<0,01	0,03	0,015	0,04	-	-	0,001	-	-	-	0,0001
T	G Aleación690	80116	0,002	0,006	0,030	0,0009	-	<0,002	0,02	-	-	0,002	-	-	-	0,0005
T	G Aleación690	111389	0,002	0,005	<0,001	0,0005	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	0,001
L	Cr30Al1La	2297	0,004	0,003	0,015	<0,01	<0,01	<0,002	-	<0,001	0,062	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,0001
L	Cr30Al1LaT	2300	0,003	0,002	0,014	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	0,051	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,0001
L	Cr30Al1TiLa	2298	0,004	0,002	0,016	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	0,058	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,002
L	Cr30Al1TiNbLa	2308	0,002	0,002	0,014	<0,01	<0,01	<0,002	-	<0,001	0,093	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,002
L	Cr30Al1CLaTi	2299	0,003	0,002	0,015	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	0,064	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,002
L	Cr30Al1CLa	2302	0,003	0,002	0,013	<0,01	<0,01	<0,002	0,001	<0,001	0,057	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,0001
E	L Cr30Al2La	2301	0,003	0,002	0,015	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	0,058	<0,001	<0,001	<0,005	0,001	0,002
L	Cr30Al1Ti	250060	0,003	0,002	0,009	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001	0,003
L	Cr30Al1Ti	250063	0,003	0,003	0,012	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001	0,003
L	Cr30Al1TiNb	250066	0,002	0,002	0,012	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001	0,004
L	Cr30Al1TiNb	250065	0,002	0,002	0,012	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001	0,005
L	Cr30Al1TiNbZr	250067	0,003	0,002	0,010	<0,01	<0,01	0,069	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001	0,003
L	Cr30Al1TiNb	250068	0,002	<0,002	0,010	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001	0,004
E	L Cr28Al2	250129	0,004	0,003	0,011	0,0002	<0,01	<0,002	-	-	-	<0,0005	-	-	-	0,001
E	L Cr28Al2Y	250130	0,003	0,003	0,013	<0,0002	<0,01	<0,002	-	0,063	-	<0,0005	-	-	-	0,001
E	L Cr28Al2YC1	250132	0,003	0,004	0,009	0,0012	0,01	0,003	<0,01	0,07	-	0,001	-	-	-	0,001
E	L Cr28Al2Nb.5C1	250133	0,005	0,003	0,009	0,0012	<0,01	0,004	0,01	0,01	-	-	-	-	-	0,001
E	L Cr28Al2Nb.5C1	250148	0,004	0,004	0,010	0,0005	0,01	-	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	0,003
E	L Cr28Al2Nb1C1	250134	0,006	0,002	0,009	0,0009	<0,01	0,006	0,01	0,01	-	<0,0005	-	-	-	0,003
E	L Cr28Al2Nb1C1	250147	0,002	0,002	0,010	0,0005	<0,01	0,01	0,01	0,01	-	0,0012	-	-	-	0,001

(continuación)

	Nombre	Carga	S	P	Mg	Ca	V	Zr	Co	Y	La ₋	B	Hf	Ta	Ce	O
E L	Cr28Al2Nb1C1Y	250149	0,004	0,005	0,013	<0,0005	<0,01	0,006	<0,01	0,08	-	0,0012	-	-	-	0,002
E L	Cr28Al2TiC1	250137	0,005	0,004	0,008	0,0002	<0,01	0,004	<0,01	<0,01	-	0,0012	-	-	-	0,001
E L	Cr28Al2TiC1	250138	0,005	0,004	0,010	0,0002	<0,01	0,003	0,01	<0,01	-	0,0012	-	-	-	0,004

Tabla 4. Resultados de ensayos de tracción a temperatura ambiente (TA), 600°C y 800°C. La tasa de deformación era de $R_{p0,2}$ 8,33 10^{-5} 1/s (0,5%/min) y R_m 8,33 10^{-4} 1/s (0,5%/min). KG: Tamaño de grano

	Nombre	Carga	KG en μm	$R_{p0,2}$ en MPa TA	R_m en MPa TA	A_5 en % TA	$R_{p0,2}$ en MPa 600°C	R_m en MPa 600°C	A_5 en % 600°C	$R_{p0,2}$ en MPa 800°C	R_m en MPa 800°C	Fa	Fk
T	Aleación 602 CA	156817	76	292	699	36	256	578	41	186	198	63,0	76,9
T	Aleación 602 CA	160483	76	340	721	42	254	699	69	186	197	62,2	79,6
T	Aleación 601	156656	136	238	645	53	154	509	54	133	136	43,3	56,3
T	Aleación 690	80116	92	279	641	56	195	469	48	135	154	36,2	41,6
T	Aleación 690	111389	72	285	630	50	188	465	51	-	-	36,8	43,6
	Cr30Al1La	2297	233	221	637	67	131	460	61	134	167	33,5	43,4
	Cr30Al1LaTi	2300	205	229	650	71	131	469	65	132	160	33,9	46,3
	Cr30Al1TiLa	2298	94	351	704	59	228	490	31	149	161	39,7	51,5
	Cr30Al1TiNbLa	2308	90	288	683	55	200	508	39	174	181	41,6	61,0
	Cr30Al1ClLaTi	2299	253	258	661	62	212	475	59	181	185	42,3	50,0
	Cr30Al1ClLa	2302	212	353	673	59	233	480	59	189	194	40,0	52,9
E	Cr30Al2La	2301	155	375	716	66	298	504	49	275	277	33,2	55,6
	Cr30Al1Ti	250060	114	252	662	67	183	509	62	143	154	39,3	50,4
	Cr30Al1Ti	250063	118	252	659	70	178	510	57	148	152	39,6	52,9
	Cr30Al1TiNb	250066	121	240	666	67	186	498	66	245	255	41,4	63,6
	Cr30Al1TiNb	250065	132	285	685	61	213	521	58	264	265	41,8	64,0
	Cr30Al1TiNbZr	250067	112	287	692	67	227	532	65	280	280	41,6	64,2
	Cr30Al1TiNb	250068	174	261	666	69	205	498	65	297	336	44,9	83,2
E	Cr28Al2	250129	269	334	674	66	-	-	-	191	224	31,8	56,8
E	Cr28Al2Y	250130	167	322	693	63	252	522	53	220	244	32,6	57,9
E	Cr28Al2YC1	250132	189	301	669	65	-	-	-	226	226	40,2	64,0
E	Cr28Al2Nb.5C1	250133	351	399	725	57	334	522	33	285	353	40,8	78,9
E	Cr28Al2Nb.5C1	250148	365	353	704	60	284	523	58	259	344	41,2	79,5

	Nombre	Carga	KG en μm	$R_{p0,2}$ en MPa TA	R_m en MPa TA	A_5 en % TA	$R_{p0,2}$ en MPa 600°C	R_m en MPa 600°C	A_5 en % 600°C	$R_{p0,2}$ en MPa 800°C	R_m en MPa 800°C	Fa	Fk
E	Cr28Al2Nb1C1	250134	384	448	794	59	410	579	28	343	377	44,4	99,4
E	Cr28Al2Nb1 C1	250147	350	372	731	57	306	547	49	309	384	43,0	89,1
E	Cr28Al2Nb1C1Y	250149	298	415	784	53	339	528	27	340	400	45,1	99,2
E	Cr28Al2TiC1	250137	142	379	745	59	327	542	29	311	314	44,0	70,4
E	Cr28Al2TiC1	250138	224	348	705	61	278	510	46	247	296	42,2	66,5

ES 2 605 948 T3

Tabla 5. Resultados de ensayos de oxidación a 1000°C en el aire después de 1056 h.

	Nombre	Carga	Ensayo nº	m _{bruto} en g/m ²	m _{neto} en g/m ²	u _{um_{spall} en g/m²}
T	Aleación 602 CA	160483	412	8,66	7,83	0,82
T	Aleación 602 CA	160483	425	5,48	5,65	-0,18
T	Aleación 601	156125	403	51,47	38,73	12,74
T	Aleación 690	111389	412	23,61	7,02	16,59
T	Aleación 690	111389	421	30,44	-5,70	36,14
T	Aleación 690	111389	425	28,41	-0,68	29,09
	Cr30Al1La	2297	412	36,08	-7,25	43,33
	Cr30Al1LaT	2300	412	41,38	-2,48	43,86
	Cr30Al1TiLa	2298	412	49,02	-30,59	79,61
	Cr30Al1TiNbLa	2306	412	40,43	16,23	24,20
	Cr30Al1CLaTi	2308	412	42,93	-15,54	58,47
	Cr30Al1CLa	2299	412	30,51	0,08	30,44
	Cr30Al2La	2302	412	27,25	9,57	17,68
E	Cr30Al1Ti	2301	412	8,43	6,74	1,69
	Cr30Al1Ti	250060	421	43,30	-19,88	63,17
	Cr30Al1TiNb	250063	421	32,81	-22,15	54,96
	Cr30Al1TiNb	250066	421	26,93	-16,35	43,28
	Cr30Al1TiNbZr	250065	421	25,85	-24,27	50,12
	Cr30Al1TiNb	250067	421	41,59	-15,56	57,16
	Cr28Al2	250068	421	42,69	-39,26	81,95
E	Cr28Al2Y	250129	425	3,72	3,55	0,16
E	Cr28Al2YC1	250130	425	4,68	4,90	-0,23
E	Cr28Al2Nb.5C1	250132	425	3,94	5,01	-1,07
E	Cr28Al2Nb.5C1	250133	425	2,56	3,98	-1,42
E	Cr28Al2Nb1C1	250148	425	3,15	3,21	-0,07
E	Cr28Al2Nb1C1	250134	425	3,34	4,23	-0,89
E	Cr28Al2Nb1C1Y	250147	425	2,72	2,62	0,10
E	Cr28Al2TiC1	250149	425	3,44	3,84	-0,40
E	Cr28Al2TiC1	250137	425	3,62	4,24	-0,62
E	Cr30Al1La	250138	425	3,87	4,28	-0,41

Lista de dibujos de referencia

- 5 Fig. 1 Pérdida de metal debido al desprendimiento de polvo metálico como una función del contenido en aluminio y cromo en un gas de carburación fuerte con 37% de CO, 9% de H₂O, 7% de CO₂, 46% de H₂, que tiene $a_c = 163$ y $p(O_2) = 2,5 \cdot 10^{-27}$ (a partir de Hermse, C.G.M. y van Wortel, J.C.: Metal dusting: relationship between alloy composition and degradation rate. Corrosion Engineering, Science and Technology 44 (2009), págs. 182-185).
- Fig. 2 Proporciones de las fases en equilibrio termodinámico que dependen de la temperatura de la aleación 690 (N06690) en el ejemplo de la carga típica 111389.
- Fig. 3 Proporciones de las fases en equilibrio termodinámico que dependen de la temperatura de la aleación 693 (N06693) en el ejemplo de la aleación 3 de la Tabla 2.
- 10 Fig. 4 Proporciones de las fases en equilibrio termodinámico que dependen de la temperatura de la aleación 693 (N06693) en el ejemplo de la aleación 10 de la Tabla 2.

REIVINDICACIONES

5 1. Aleación de níquel-cromo-aluminio con 24 a 33% (en % en peso) de cromo, 1,8 a < 3,0% de aluminio, 0,10 a < 2,5% de hierro, 0,001 a 0,50% de silicio, 0,005 a 2,0% de manganeso, 0,001 a 0,60% de titanio, respectivamente 0,0002 a 0,05% de magnesio y/o calcio, 0,005 a 0,12% de carbono, 0,001 a 0,050% de nitrógeno, 0,0001 a 0,020% de oxígeno, 0,001 a 0,030% de fósforo, máx. 0,010% de azufre, máx. 2,0% de molibdeno, máx. 2,0% de tungsteno, opcionalmente 0,001 - < 0,50% de Nb, además que contiene opcionalmente un contenido en Y de 0,01 a 0,20%, un contenido en La de 0,001 a 0,20%, un contenido en cerio de 0,001 a 0,20%, un contenido en mezclas de metal cerio de 0,001 a 0,20%, un contenido en Zr de 0,01 a 0,20%, un contenido en B de 0,0001 - 0,008%, Co hasta 5,0%, Cu hasta un máx. de 0,5%, máx. 0,5% de V, el resto níquel y las impurezas relacionadas con los procesos habituales, en donde se deben cumplir las siguientes relaciones:

$$\text{Cr} + \text{Al} \geq 28 \quad (2a)$$

$$\text{y Fp} \leq 39,9 \text{ con} \quad (3a)$$

$$\text{Fp} = \text{Cr} + 0,272*\text{Fe} + 2,36*\text{Al} + 2,22*\text{Si} + 2,48*\text{Ti} + 0,374*\text{Mo} + 0,538*\text{W} - 11,8*\text{C} \quad (4a)$$

15 en donde Cr, Fe, Al, Si, Ti, Mo, W y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa, en donde cuando se emplea Nb, a la fórmula 4a se añade un término con Nb:

$$\text{Fp} = \text{Cr} + 0,272*\text{Fe} + 2,36*\text{Al} + 2,22*\text{Si} + 2,48*\text{Ti} + 1,26*\text{Nb} + 0,374*\text{Mo} + 0,538*\text{W} - 11,8*\text{C} \quad (4b)$$

y Cr, Fe, Al, Si, Ti, Nb, Mo, W y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

2. Aleación según la reivindicación 1, con un contenido en cromo de 25 a 33%, especialmente de 26 a 33%.

3. Aleación según la reivindicación 1 o 2, con un contenido en cromo > 25 a < 30%.

20 4. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 3, con un contenido en aluminio de 2,0 a < 3,0%

5. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 4, con un contenido en silicio de 0,001 - 0,20%.

6. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 5, con un contenido en manganeso de 0,005 a 0,50%.

7. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 6, con un contenido en titanio de 0,001 - 0,60%.

8. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 7, con un contenido en carbono de 0,01 a 0,10%.

25 9. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el circonio está sustituido por completo o en parte por 0,001 a 0,2% de hafnio.

10. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende un máximo de 0,5% de cobre, en donde la fórmula 4a se complementa en un término con cobre:

$$\text{Fp} = \text{Cr} + 0,272*\text{Fe} + 2,36*\text{Al} + 2,22*\text{Si} + 2,48*\text{Ti} + 0,477*\text{Cu} + 0,374*\text{Mo} + 0,538*\text{W} - 11,8*\text{C} \quad (4c)$$

30 y Cr, Fe, Al, Si, Ti, Cu, Mo, W y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

11. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde las impurezas se ajustan en contenidos de máx. 0,002% de Pb, máx. 0,002% de Zn, máx. 0,002% de Sn.

12. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 11, en la que se cumple la siguiente fórmula y de este modo se consigue una procesabilidad particularmente buena:

35 $\text{Fa} \leq 60$ (5a) < con $\text{Fa} = \text{Cr} + 20,4*\text{Ti} + 201*\text{C}$ (6a) para una aleación sin Nb, en donde Cr, Ti y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa,

o con $\text{Fa} = \text{Cr} + 6,15*\text{Nb} + 20,4*\text{Ti} + 201*\text{C}$ (6b) para una aleación con Nb, en donde Cr, Nb, Ti y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

40 13. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 12, en la que se cumple la siguiente fórmula y de este modo se consigue una resistencia térmica/resistencia a la fluencia especialmente buena:

$$\text{Fk} \geq 45 \quad (7a)$$

$$\text{con Fk} = \text{Cr} + 19*\text{Ti} + 10,2*\text{Al} + 12,5*\text{Si} + 98*\text{C} \quad (8a)$$

para una aleación sin B ni Nb, en donde Cr, Ti, Al, Si y C son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa,

ES 2 605 948 T3

$$\text{o con } F_k = \text{Cr} + 19 \cdot \text{Ti} + 34,3 \cdot \text{Nb} + 10,2 \cdot \text{Al} + 12,5 \cdot \text{Si} + 98 \cdot \text{C} + 2245 \cdot \text{B} \text{ (8b)}$$

para una aleación con B y/o Nb,

en donde Cr, Ti, Nb, Al, Si, C y B son las concentraciones de los elementos en cuestión en % en masa.

- 5 14. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 13, como banda, chapa, alambre, barra, tubería con soldadura longitudinal y tubería sin soldadura.
15. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 13, para la fabricación de tuberías sin soldadura.
16. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 15, en atmósferas fuertemente carburantes.
17. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 15, como componente de construcción en la industria petroquímica.
- 10 18. Uso de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 15, en la construcción de hornos.

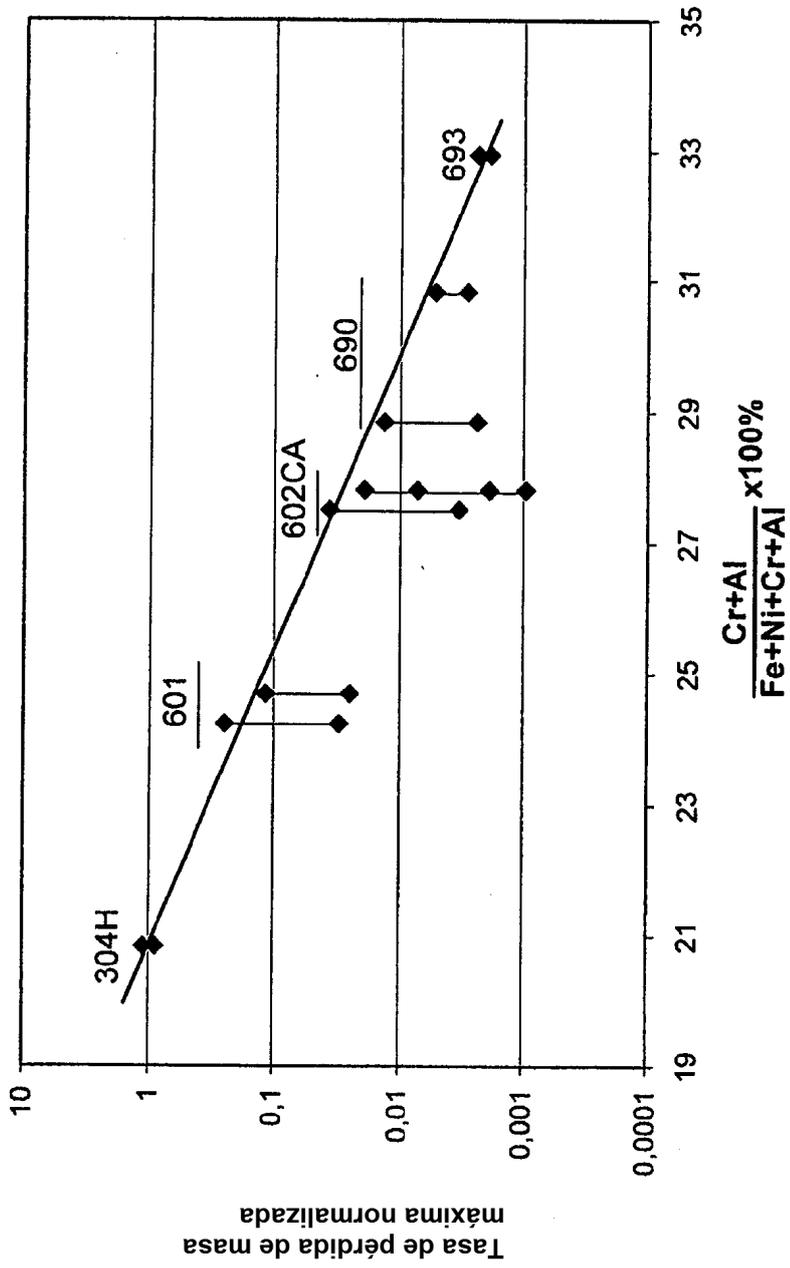


Fig. 1

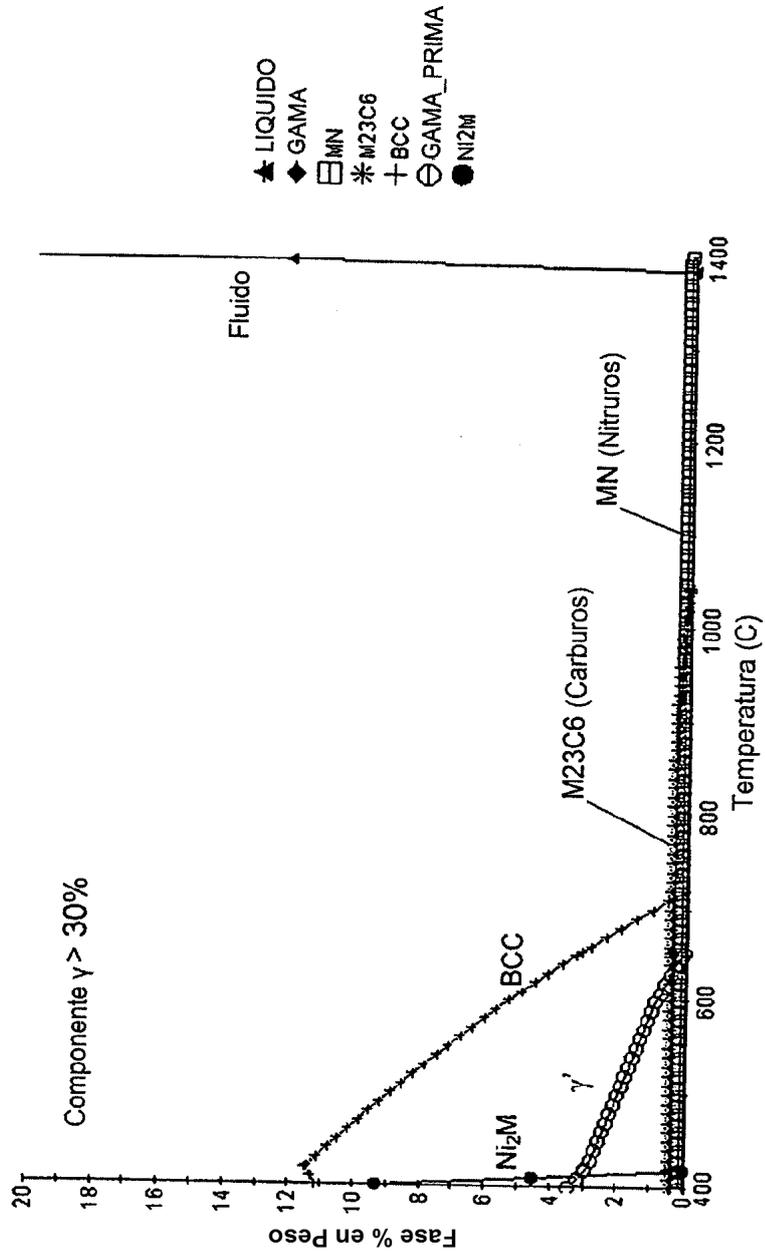


Fig. 2

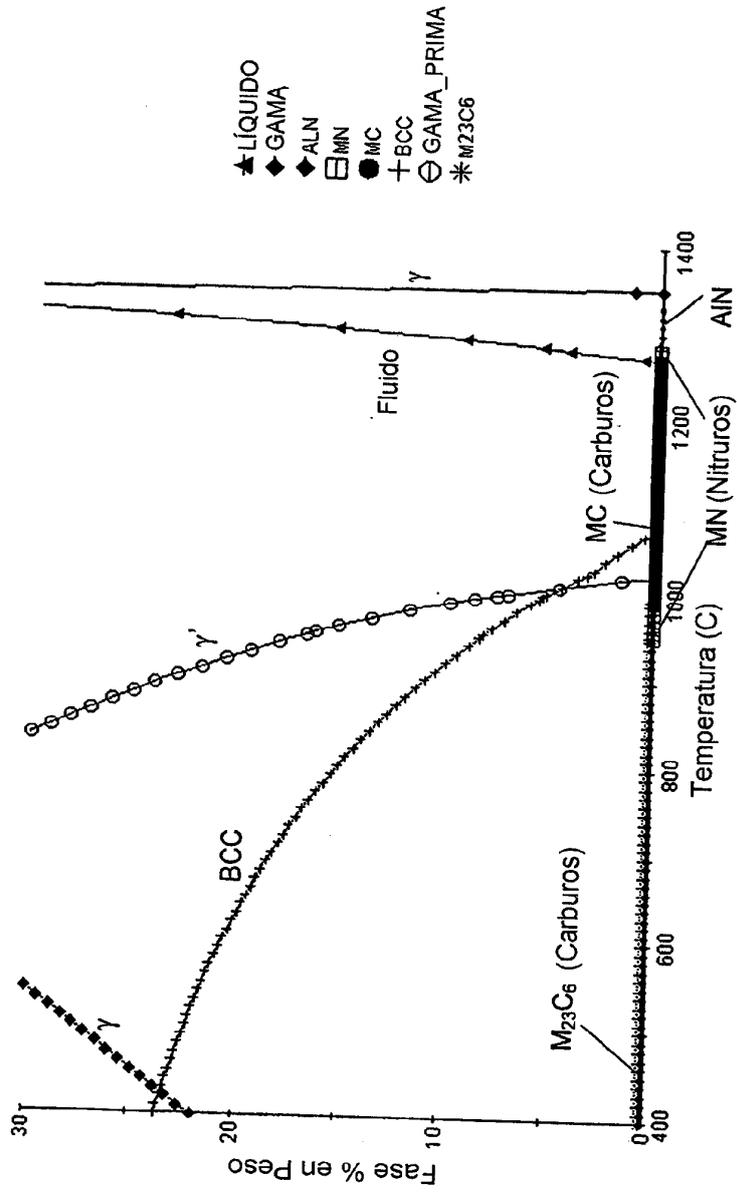


Fig. 3

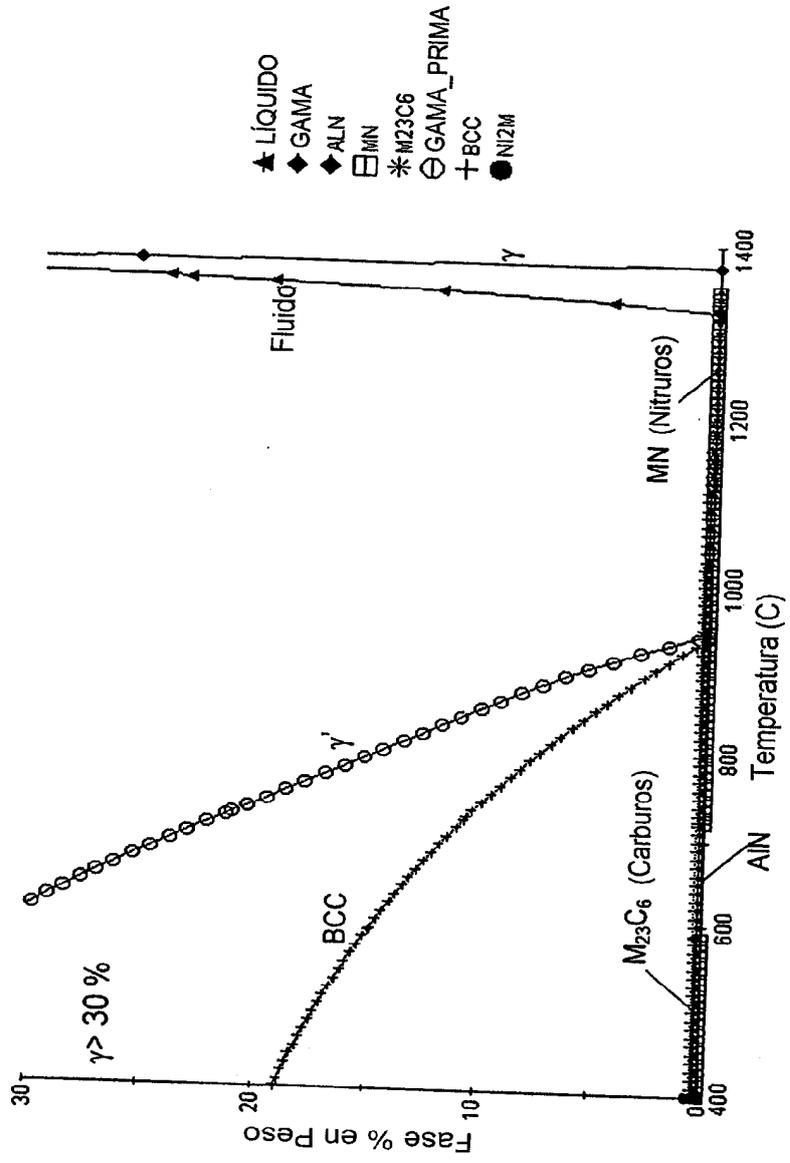


Fig. 4