

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 789**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2012 PCT/US2012/025574**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2012 WO2012112844**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2012 E 12705959 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2675931**

54 Título: **Aleación de Ni-Mo-Cr de baja expansión térmica a alta temperatura**

30 Prioridad:

18.02.2011 US 201161444240 P

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

22.06.2017

73 Titular/es:

**HAYNES INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
1020 West Park Avenue Post Office Box 9013
Kokomo, Indiana 46904-9013, US**

72 Inventor/es:

**PIKE, LEE y
SRIVASTAVA, S. KRISHNA**

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 618 789 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 Ni-Mo-Cr de baja expansión térmica a alta temperatura

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 Los metales y las aleaciones sufren una expansión en su tamaño cuando se someten a altas temperaturas. El grado de esta expansión se caracteriza por la propiedad del material conocida como coeficiente de expansión térmica (*coefficient of thermal expansion* - COTE). El COTE es función tanto de las propiedades del material (composición, historial térmico, etc.) como de variables externas (en particular la temperatura). El COTE de una aleación es la propiedad clave considerada en el diseño de los componentes de la mayoría de los sistemas mecánicos que trabajan a temperaturas elevadas.

10 Las aleaciones de baja expansión térmica se han utilizado en motores de turbina de gas para proporcionar un alto nivel de control dimensional de componentes críticos como son juntas herméticas y anillos de contención, camisas y fijadores. En estas aplicaciones otras propiedades importantes pueden incluir resistencia mecánica, capacidad de contención y la resistencia a la oxidación. Una aleación que tiene tales propiedades es la aleación HAYNES®242®, desarrollada, fabricada y vendida por Haynes International. Se trata de una aleación de Ni-Mo-Cr con una composición nominal de Ni-25Mo-8Cr (todas las composiciones en este documento se indican en porcentaje en peso a no ser que se indique lo contrario). Esta aleación está protegida por la patente US Nº 4.818.486 de Michael F. Rothman y Hani M. Tawancy, cedida a Haynes International Inc. Actualmente la aleación 242 se utiliza en múltiples aplicaciones de turbinas de gas tanto en la industria aeronáutica como terrestre de turbinas de gas.

15 El HAYNES 242 es una aleación de bajo COTE de alta resistencia diseñada para el uso en motores de turbina de gas. Se endurece con un tratamiento térmico de envejecimiento que resulta en la formación de dominios ordenados por largas extensiones de Ni₂ (Mo, Cr). Estos dominios proporcionan una alta resistencia a la tracción y a la fluencia a temperaturas de hasta alrededor de 704°C (1.300°F). El COTE de la aleación 242 es bajo si se compara con otras aleaciones basadas en Ni. Esto se puede atribuir a la presencia de un alto contenido en molibdeno (Mo) en la aleación (25% en peso). El Mo es bien conocido por bajar el COTE de las aleaciones basadas en Ni. Otra característica clave de la aleación 242 es su buena resistencia a la oxidación. La presencia de un 8% en peso de Cr proporciona una suficiente resistencia a la oxidación para su uso sin necesidad de un revestimiento protector o en aplicaciones donde son deseables ciertas medidas de resistencia a la oxidación en el caso de fractura del revestimiento protector. Otra característica clave de la aleación 242 es su excelente capacidad de fabricación (de conformado, mecanización en caliente/frío y para la soldadura) en comparación con otras aleaciones envejecidas basadas en níquel. Las aleaciones basadas en Ni que se pueden envejecer-endurecer gracias a la fase gama prima, por ejemplo, son bien conocidas por ser susceptibles a problemas de fabricación que surgen por la cinética de rápida precipitación de la base gama prima. Por el contrario, la fase Ni₂ (Mo, Cr) responsable del endurecimiento por envejecimiento de la aleación 242 tiene una cinética de precipitación lenta y, por tanto, la aleación 242 no tiene los problemas de fabricación arriba descritos.

20 Sin embargo, la temperatura máxima de uso de la aleación 242 endurecida por envejecimiento (alrededor de 649 a 704°C (1.200 a 1.300°F)) puede limitar su uso en ciertas aplicaciones. Dado que los diseñadores elevan las temperaturas operativas cada vez a niveles más altos, crece la necesidad de una aleación de bajo COTE capaz de trabajar a temperaturas más altas. Así, una aleación de bajo COTE que puede mantener su alta resistencia mecánica a temperaturas de 760°C (1.400°F) o más representaría una importante ventaja para la industria de las turbinas de gas.

SUMARIO DE LA INVENCION

25 El objetivo principal de esta invención ES proporcionar aleaciones que tengan un bajo coeficiente de expansión térmica, una buena resistencia a la oxidación y una excelente resistencia hasta como mínimo 760°C (1.400°F). Estas propiedades altamente deseables se han encontrado en aleaciones con composiciones elementales en determinados rangos y están definidas por relaciones cuantitativas que no se podían esperar de la técnica anterior. La aleación según la invención se muestra en las reivindicaciones.

30 La composición de estas aleaciones está basada en níquel, con un contenido en molibdeno del 21 al 24% en peso, de cromo del 7 al 9% en peso y más del 5% en peso de tungsteno. Además, la composición total de estas aleaciones tiene un "valor R" en el rango entre 31,95 y 33,45, definiéndose el valor R por la siguiente relación (donde las cantidades elementales se indican en % en peso):

$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W$$

- El boro puede estar presente en estas aleaciones en pequeñas pero efectivas trazas de hasta un 0,015% en peso para conseguir determinados beneficios conocidos en la técnica. Estas aleaciones contienen pequeñas cantidades de aluminio y manganeso (hasta un 0,7 y 2% en peso respectivamente) para permitir la eliminación de oxígeno y azufre durante el proceso de fusión y posibles trazas de magnesio, calcio y elementos de tierras raras. Por otro lado, el hierro, cobre, carbono y cobalto son probables impurezas en estos materiales y pueden venir arrastradas de otras aleaciones de níquel fundidas en los mismos hornos. El hierro es la impureza más probable y se toleran niveles de hasta un 3% en peso en materiales como el B-2 y las aleaciones 242. En la aleación 242 se admite un contenido en cobre de hasta un 0,5% en peso, en carbono de hasta un 0,03% en peso y en cobalto de hasta un 1% en peso. Se ha previsto que contenidos similares de impurezas pueden tolerarse en las aleaciones de esta invención. Otros elementos que pueden estar presentes incluyen, sin limitarse a ellos, niobio, silicio, tantalio, titanio y vanadio. Se ha previsto que los niveles de estas impurezas no deberían superar un 0,2% en cada caso, pudiendo tolerarse estos niveles en las aleaciones de esta invención. Con el fin de asegurar una capacidad de fabricación excelente, se deben mantener los elementos que forman la gama prima (Al, Ti, Nb y Ta) en niveles bajos para asegurar que la fase gama prima no esté presente en cantidades apreciables.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- Figura 1: Gráfico mostrando el límite elástico RT de diversas aleaciones de Ni-Mo-Cr y de Ni-Mo-Cr-W frente al valor R.
- Figura 2: Gráfico mostrando el límite elástico RT de diversas aleaciones de Ni-Mo-Cr y de Ni-Mo-Cr-W frente al valor R.
- Figura 3: Gráfico mostrando la dureza de diversas aleaciones antes y después de la aplicación de un tratamiento de envejecimiento a 760°C (1.400°F).

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERENTES

- Se proporcionan aleaciones basadas en Ni-Mo-Cr-W que contienen del 21 al 24% de molibdeno, del 7 al 9% de cromo y más del 5% en peso de tungsteno, junto con las impurezas típicas y elementos adicionados menores, que tienen un bajo coeficiente de expansión térmica y que tienen una excelente elasticidad y ductilidad a temperaturas en el rango de temperatura ambiente a una temperatura de 760°C (1.400°F). Se espera que estas aleaciones tengan una buena resistencia a la oxidación. Esta combinación de propiedades es deseada para muchas aplicaciones de turbinas de gas incluyendo, sin limitación, juntas estancas y anillos de contención, camisas y cierres. Además se ha encontrado que es necesario mantener el valor R dentro del rango de 31,95 a 33,45, definiéndose R por la siguiente ecuación:

$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo + 0.69 Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W$$

y las composiciones elementales se indican en % en peso.

- Se ensayaron un total de 36 aleaciones y se muestran aquí para describir la invención. De éstas, 35 eran aleaciones experimentales (etiquetadas A a Y y AA a JJ) y la otra era la aleación 242 comercial. Las composiciones de las 36 aleaciones se muestran en la Tabla 1 junto con el valor R calculado para cada composición.

Tabla 1 Composición de las aleaciones ensayadas en el presente estudio

| Alea. | Cr | Mo | W | A1 | B | C | Co | Cu | Fe | Mn | S | Ni | R |
|-------|------|-------|------|------|-------|--------|------|------|------|------|------|------|-------|
| A | 7,88 | 22,24 | 6,27 | 0,18 | 0,003 | 0,004 | 0,07 | 0,02 | 1,08 | 0,34 | 0,08 | Bal. | 32,65 |
| B | 6,82 | 22,04 | 6,21 | 0,17 | 0,003 | 0,003 | 0,07 | 0,02 | 1,08 | 0,34 | 0,07 | Bal. | 31,49 |
| C | 8,86 | 22,35 | 6,28 | 0,18 | 0,003 | <0,002 | 0,07 | 0,02 | 1,07 | 0,34 | 0,10 | Bal. | 33,63 |

ES 2 618 789 T3

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|------|-------|------|-------|--------|--------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|
| D | 7,66 | 22,16 | 5,12 | 0,15 | 0,003 | 0,002 | 0,07 | 0,02 | 1,05 | 0,34 | 0,08 | Bal. | 31,84 |
| E | 8,32 | 21,91 | 7,96 | 0,16 | 0,003 | 0,003 | 0,07 | 0,02 | 1,07 | 0,33 | 0,09 | Bal. | 33,33 |
| F | 7,74 | 21,29 | 6,24 | 0,18 | 0,003 | 0,004 | 0,09 | 0,02 | 1,07 | 0,31 | 0,08 | Bal. | 31,56 |
| G | 7,86 | 20,10 | 6,14 | 0,18 | 0,002 | 0,003 | 0,09 | 0,02 | 1,06 | 0,31 | 0,06 | Bal. | 30,38 |
| H | 7,95 | 23,02 | 4,15 | 0,18 | 0,003 | 0,002 | 0,08 | 0,02 | 1,01 | 0,32 | 0,05 | Bal. | 32,54 |
| I | 7,49 | 21,47 | 6,16 | 0,14 | 0,002 | 0,004 | 0,06 | 0,02 | 0,99 | 0,32 | 0,06 | Bal. | 31,31 |
| J | 8,01 | 23,01 | 3,09 | 0,13 | 0,002 | 0,002 | 0,06 | 0,04 | 1,14 | 0,36 | 0,02 | Bal. | 32,03 |
| K | 7,95 | 21,34 | 6,31 | 0,13 | 0,002 | <0,002 | 0,06 | 0,03 | 0,98 | 0,30 | 0,06 | Bal. | 31,59 |
| L | 7,91 | 22,01 | 6,11 | 0,13 | 0,002 | 0,003 | 0,06 | 0,03 | 0,95 | 0,30 | 0,06 | Bal. | 32,13 |
| M | 7,88 | 21,59 | 5,70 | 0,14 | 0,002 | 0,002 | 0,05 | 0,02 | 0,98 | 0,30 | 0,05 | Bal. | 31,54 |
| N | 8,00 | 21,61 | 6,54 | 0,14 | 0,002 | 0,002 | 0,07 | 0,03 | 0,96 | 0,30 | 0,06 | Bal. | 32,01 |
| O | 7,92 | 22,60 | 6,16 | 0,17 | 0,002 | 0,002 | 0,06 | 0,02 | 1,08 | 0,35 | 0,06 | Bal. | 32,94 |
| P | 7,88 | 22,29 | 5,89 | 0,16 | 0,004 | 0,003 | 0,06 | n.m. | 1,11 | 0,33 | 0,14 | Bal. | 32,64 |
| Q | 8,15 | 22,51 | 6,07 | 0,38 | 0,003 | 0,003 | 0,06 | 0,02 | 1,08 | 0,38 | 0,08 | Bal. | 33,63 |
| R | 7,81 | 22,71 | 6,01 | 0,21 | 0,002 | 0,002 | 0,09 | 0,02 | 1,05 | 0,32 | 0,06 | Bal. | 32,98 |
| S | 7,92 | 23,36 | 5,96 | 0,30 | 0,003 | 0,002 | 0,06 | 0,02 | 1,07 | 0,31 | 0,06 | Bal. | 33,94 |
| T | 7,90 | 23,21 | 5,47 | 0,22 | 0,002 | <0,002 | 0,06 | 0,02 | 1,05 | 0,31 | 0,05 | Bal. | 33,33 |
| U | 7,84 | 23,04 | 6,37 | 0,25 | 0,002 | 0,002 | 0,07 | 0,02 | 1,08 | 0,30 | 0,06 | Bal. | 33,58 |
| V | 8,10 | 21,08 | 9,82 | 0,11 | 0,002 | 0,002 | 0,05 | n.m. | 1,09 | 0,31 | 0,03 | Bal. | 32,79 |
| W | 7,66 | 23,32 | 2,97 | 0,12 | 0,002 | 0,003 | 0,06 | 0,02 | 1,04 | 0,33 | 0,03 | Bal. | 31,94 |
| X | 7,88 | 24,68 | 6,29 | 0,21 | 0,003 | 0,002 | 0,08 | 0,02 | 1,03 | 0,30 | 0,06 | Bal. | 35,10 |
| Y | 8,00 | 19,61 | 9,84 | 0,12 | 0,002 | 0,001 | 0,05 | n.m. | 1,07 | 0,32 | 0,03 | Bal. | 31,27 |
| 242 | 7,70 | 24,93 | 0,18 | 0,19 | 0,003 | 0,003 | <0,05 | 0,02 | 1,10 | 0,35 | 0,08 | Bal. | 32,78 |
| AA | 9,26 | 19,61 | 2,89 | <0,01 | <0,002 | 0,002 | 0,01 | 0,06 | 1,01 | <0,01 | <0,01 | Bal. | 28,93 |
| BB* | 6,01 | 18,11 | 0,04 | 0,46 | 0,003 | 0,004 | 0,01 | 0,06 | 9,11 | 0,31 | 0,03 | Bal. | 30,22 |
| CC | 7,81 | 22,93 | 5,25 | 0,13 | 0,002 | 0,003 | 0,06 | 0,05 | 1,02 | 0,33 | 0,05 | Bal. | 32,64 |
| DD | 7,04 | 23,59 | 5,68 | 0,13 | 0,002 | 0,002 | 0,06 | 0,04 | 1,02 | 0,32 | 0,05 | Bal. | 32,82 |
| EE | 8,61 | 21,84 | 6,27 | 0,13 | 0,002 | 0,002 | 0,07 | 0,01 | 1,01 | 0,33 | 0,06 | Bal. | 32,66 |
| FF | 7,87 | 22,34 | 6,24 | 0,11 | 0,002 | 0,002 | 2,07 | 0,05 | 1,02 | 0,33 | 0,05 | Bal. | 32,56 |
| GG | 7,73 | 21,96 | 6,20 | 0,12 | 0,002 | 0,005 | 5,17 | 0,03 | 1,02 | 0,32 | 0,05 | Bal. | 32,93 |
| HH | 7,88 | 22,28 | 6,21 | 0,12 | 0,002 | 0,003 | 0,19 | 0,04 | 2,51 | 0,32 | 0,05 | Bal. | 33,01 |
| II | 7,89 | 21,26 | 6,15 | 0,12 | <0,002 | 0,006 | 0,06 | <0,01 | 4,97 | 0,32 | 0,05 | Bal. | 32,92 |
| JJ | 7,88 | 22,54 | 6,30 | 0,14 | 0,002 | 0,002 | 0,06 | 0,01 | 1,01 | 0,33 | 0,07 | Bal. | 32,80 |
| n.m. = no medido *Otros elementos - Ti: 1,49% en peso | | | | | | | | | | | | | |

5 Para producir el material de ensayo se prepararon lingotes de las aleaciones experimentales mediante fundición por inducción al vacío seguida de refusión con electroescoria. A continuación, se forjaron y laminaron los lingotes hasta obtener placas con un espesor de 1,27 cm (1/2"). Una de las aleaciones (aleación X) se agrietó gravemente durante el proceso de laminado y se consideró que su posibilidad de fabricación era demasiado mala para su uso como producto comercial. Con la aleación X no se realizó ningún otro ensayo y se consideró

- que no era una aleación de la presente invención. Las restantes placas en estado laminado se sometieron a un recocido a temperaturas entre 1.066 y 1.149°C (1.950°F a 2.100°F) para obtener una microestructura uniforme con un tamaño de grano ASTM típico entre 8,90 y 11,45 μm (3 1/2 y 4 1/2). La aleación 242 comercial fue suministrada por el fabricante en forma de una placa de 1,27 cm (1/2") en condición de recocido.
- 5 Las aleaciones se sometieron a varios ensayos para determinar su idoneidad para partes de turbina de gas de un COTE bajo y de alta resistencia para su utilización a temperaturas hasta 760°C (1.400°F). Este programa implicaba ensayos para determinar la resistencia y ductilidad (cuya combinación determina la capacidad de contención de un material) de la aleación tanto a temperatura ambiente (RT) como a 760°C (1.400°F), la respuesta de estabilidad/endurecimiento a 760°C (1.400°F) y el COTE de las aleaciones.
- 10 Tal como se describe más arriba, una propiedad clave de este tipo de aleaciones es la resistencia a la tracción a temperaturas entre temperatura ambiente (RT) hasta la máxima temperatura de servicio esperada. Dos propiedades son de especial interés: el límite elástico y la ductilidad (elongación). Una aleación que podría ser aquí candidata a las aplicaciones de turbinas de gas tendría que tener altos índices en ambas propiedades. Según nuestra experiencia, las partes de turbinas de gas, como pueden ser juntas estancas y anillos de
- 15 contención, así como camisas de aleaciones con límite elástico a RT superior a 800 MPa (116 ksi) y una elongación a RT superior al 20%, tendría que tener una capacidad de contención y dureza aceptables. Enm la tabla 2 se muestran las propiedades de tracción RT (incluyendo tanto el límite elástico como la elongación) de varias aleaciones. Antes de los ensayos, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico de endurecimiento por envejecimiento en dos pasos a 760°C (1.400°F) durante 24 h/horno, enfriamiento hasta
- 20 649°C (1.200°F) durante 48 h/al aire frío. De las 32 aleaciones ensayadas, se determinó que 22 aleaciones tenían un límite elástico RT aceptable superior a 800 MPa (116 ksi) y que 28 tenían una elongación RT aceptable del 20% o superior. Se consideró que un total de 18 aleaciones (A, E, H, L, N, O, P, R, T, V, CC, DD, EE, FF, GG, HH, HH y 242) tenían índices aceptables tanto para el límite elástico RT como para la elongación RT.

25

Tabla 2

| Propiedades de Tracción a Temperatura ambiente (RT) | | | | | | |
|---|-----------------------------|------|------------------------------|------|--------------|---------------------|
| aleación | 0,2% desvío límite elástico | | carga de rotura por tracción | | % elongación | % reducción de área |
| | ksi | MPa | ksi | MPa | | |
| A | 124,5 | 858 | 196,7 | 1356 | 26,2 | 25,4 |
| B | 113,4 | 782 | 186,1 | 1283 | 39,6 | 47,2 |
| C | 128,4 | 885 | 194,2 | 1339 | 18,6 | 18,4 |
| D | 113,4 | 782 | 184,6 | 1273 | 37,1 | 37,7 |
| E | 130,9 | 903 | 201,0 | 1386 | 29,0 | 27,7 |
| F | 111,6 | 769 | 183,4 | 1265 | 38,5 | 39,8 |
| G | 102,1 | 704 | 173,8 | 1198 | 42,5 | 45,8 |
| H | 117,1 | 807 | 188,3 | 1298 | 38,2 | 41,2 |
| I | 111,6 | 769 | 183,0 | 1262 | 39,0 | 39,4 |
| K | 113,9 | 785 | 185,9 | 1282 | 37,7 | 38,2 |
| L | 118,6 | 818 | 189,9 | 1309 | 34,2 | 33,0 |
| M | 112,4 | 775 | 183,7 | 1267 | 37,6 | 37,9 |
| N | 119,4 | 823 | 190,8 | 1316 | 36,1 | 38,1 |
| O | 119,6 | 825 | 194,7 | 1342 | 30,2 | 32,4 |
| P | 130,4 | 899 | 206,1 | 1421 | 24,7 | 27,0 |
| Q | 139,0 | 958 | 205,8 | 1419 | 15,0 | 15,1 |
| R | 127,9 | 882 | 198,2 | 1367 | 27,4 | 27,0 |
| S | 147,7 | 1018 | 209,2 | 1442 | 14,0 | 15,5 |
| T | 125,2 | 863 | 197,7 | 1363 | 30,2 | 28,3 |

| | | | | | | |
|-----|-------|-----|-------|------|------|------|
| U | 140,7 | 970 | 203,2 | 1401 | 12,2 | 12,7 |
| V | 133,3 | 919 | 202,7 | 1398 | 26,7 | 27,9 |
| 242 | 121,8 | 840 | 192,6 | 1328 | 36,1 | 49,9 |
| AA | 52,7 | 363 | 119,4 | 823 | 63,9 | 66,0 |
| BB | 65,6 | 452 | 124,9 | 861 | 56,4 | 52,4 |
| CC | 120,4 | 830 | 193,2 | 1332 | 27,6 | 25,6 |
| DD | 128,1 | 883 | 201,7 | 1391 | 30,1 | 31,9 |
| EE | 125,6 | 866 | 197,8 | 1364 | 27,6 | 26,3 |
| FF | 125,2 | 863 | 198,6 | 1369 | 28,8 | 29,8 |
| GG | 120,3 | 829 | 196,0 | 1351 | 30,9 | 32,9 |
| HH | 119,2 | 822 | 186,3 | 1285 | 20,1 | 19,9 |
| II | 110,3 | 761 | 178,4 | 1230 | 20,4 | 19,6 |
| JJ | 126,3 | 871 | 198,6 | 1369 | 26,2 | 26,4 |

Se descubrió por la presente invención que la capacidad de una aleación dada de cumplir los dos requisitos de la propiedad de tracción RT pueden asociarse con la composición de la aleación que utiliza el "valor R" de aleación según se muestra con la siguiente ecuación:

$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo \\ + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W \quad [1]$$

5

donde las composiciones elementales se indican en % en peso.

En la Fig. 1 se muestra el límite elástico RT de las aleaciones Ni-Mo-Cr y Ni-Mo-Cr-W ensayadas frente al valor R. Como se muestra en la Fig. 1, el límite elástico RT de las aleaciones tiende a aumentar con el incremento del valor R. Se puede observar que las aleaciones con un valor R superior a 31,95 alcanzan un límite elástico mayor que el objetivo mínimo de 800 MPa (116 ksi). Se descubrió que las aleaciones con un valor R superior a 31,95 pasan del mínimo de 800 Pa (116 ksi), mientras que las aleaciones con un valor R inferior a 31,95 tenían un límite elástico por debajo del mínimo. La única excepción era en este caso la aleación II (no mostrada en la Fig. 1), que tenía un límite elástico de solo 761 Mpa (110, ksi), mientras que tenía un valor R de 32, 92. Sin embargo, esta aleación tenía un nivel de Fe muy alto, del 4,95% en peso. Este nivel de hierro es inaceptable por las razones indicadas más adelante. Por tanto, las aleaciones de la presente invención deben tener un valor R superior a 31,95 (mientras también mantienen un nivel de Fe del 3% en peso o inferior).

10

15

A la inversa, la elongación RT de las aleaciones ensayadas tiende a disminuir a medida que aumenta el valor R. Como se puede observar en la Fig. 2, que muestra la elongación RT de estas mismas aleaciones frente al valor R. Se descubrió que las aleaciones con un valor R inferior a 33,45 no cumplían con la elongación a la tracción RT de un 20% o superior, mientras que las aleaciones con un valor R inferior a 33,45 tenían una elongación a la tracción RT aceptable. Así, las aleaciones de la presente invención deben tener un valor R inferior a 33,45. Si se combinan los dos requisitos, obtenemos el siguiente requisito para las aleaciones de esta invención:

20

$$31,95 < R < 33,45 \quad [2]$$

25

30

Es de gran importancia para las aleaciones de endurecimiento por envejecimiento, como las de la presente invención, que los precipitados de refuerzo responsables de la respuesta al endurecimiento por envejecimiento permanezcan estables en todo el rango de temperaturas al que estaría expuesta la aleación durante el servicio. Por tanto, para las aleaciones adecuadas para una utilización hasta 760°C (1.400°F) (según se requiere de las aleaciones de la presente invención) sería necesario que los precipitados de refuerzo fueran estables hasta esa temperatura. En este estudio se determinó que un simple método para determinar si la respuesta del endurecimiento por envejecimiento realmente era estable en una aleación dada a 760°C (1.400°F) era someter a la aleación (en condición de recocido) a un tratamiento térmico a 760°C (1.400°F) durante 48 horas y después medir la dureza a RT. Se consideró que las aleaciones donde se observó un aumento significativo de la dureza después del tratamiento térmico a 760°C (1.400°F) tenían la suficiente estabilidad a esta temperatura. Todas

las aleaciones ensayadas en este estudio, en condición de recocido, mostraban valores de dureza inferiores al mínimo del rango C de Rockwell. Es decir, tenían valores Rc inferiores a 20. Se descubrió que, después del tratamiento térmico de 48 horas, las aleaciones habían endurecido de modo significativo según, como se muestra en la Tabla 3.

5

Tabla 3

| aleación | Dureza (Rc) | |
|----------|---|---|
| | antes del tratamiento térmico a 760°C (1.400°F) | después del tratamiento térmico a 760°C (1.400°F) |
| A | < 20 | 29 |
| B | < 20 | < 20 |
| D | < 20 | < 20 |
| E | < 20 | 32 |
| F | < 20 | < 20 |
| G | < 20 | < 20 |
| H | < 20 | < 20 |
| J | < 20 | < 20 |
| L | < 20 | 25 |
| N | < 20 | 23 |
| O | < 20 | 33 |
| P | < 20 | 32 |
| R | < 20 | 32 |
| T | < 20 | 32 |
| V | < 20 | 37 |
| W | < 20 | < 20 |
| Y | < 20 | < 20 |
| 242 | < 20 | < 20 |
| AA | < 20 | < 20 |
| BB | < 20 | < 20 |
| CC | < 20 | 32 |
| DD | < 20 | 36 |
| EE | < 20 | 25 |
| FF | < 20 | 23 |
| GG | < 20 | 23 |
| HH | < 20 | 30 |
| II | < 20 | < 20 |
| JJ | < 20 | 33 |

10

El aspecto más útil y único de las aleaciones de la presente invención se ilustra en la Fig. 3, donde se muestra un gráfico de la dureza de varias aleaciones tanto antes como después de someterlas a un tratamiento de envejecimiento a 760°C (1.400°F). En la figura se puede ver que solamente las aleaciones con un contenido en tungsteno superior al 5% en peso experimentaban un endurecimiento como resultado del tratamiento térmico. Esta respuesta al endurecimiento por envejecimiento es necesaria para obtener una aleación con una

alta resistencia a temperaturas hasta e incluyendo la temperatura del tratamiento térmico, de 760°C (1.400°F). Esta es una temperatura de uso considerablemente superior a la alcanzada en aleaciones ya existentes de la misma clase general (caracterizada por una baja expansión térmica, una alta resistencia y una buena resistencia a la oxidación).

5 Estos datos demuestran el resultado inesperado que el tungsteno es crítico para el éxito de la aleación. Solamente las aleaciones con más del 5% en peso de tungsteno tienen la respuesta deseada al endurecimiento por envejecimiento después de tratamiento térmico a 760°C (1.400°F) (y, por tanto, el potencial para su uso en aplicaciones específicas de turbinas de gas hasta 760°C (1.400°F)). En la Fig. 3 se muestra la dureza antes y después del tratamiento térmico de 48 horas a 760°C (1.400°F) de una serie de aleaciones. Solamente las
10 aleaciones con un contenido en tungsteno superior al 5% en peso mostraban una respuesta al endurecimiento. Así, para las aleaciones de la presente invención:

$$W > 5 \quad [3]$$

donde W es el símbolo químico del tungsteno y el contenido elemental se indica en % en peso.

15 A pesar de la necesidad de un contenido en tungsteno superior al 5% en peso, esta cualidad por sí sola no basta para asegurar que una aleación dada se endurezca por envejecimiento a 760°C (1.400°F). Además de la presencia de un contenido en tungsteno superior al 5% en peso, se descubrió que el valor R de la aleación también tenía que ser superior al valor crítico de 31,95, derivado de las propiedades de tracción RT de las muestras envejecidas en dos pasos arriba descritas. Esto se puede observar en la Tabla 4, donde se muestra la dureza antes y después del tratamiento de 48 horas a 760°C (1.400°F) a lo largo del valor R para una serie
20 de aleaciones (todas ellas con un contenido en tungsteno superior al 5% en peso). Para las aleaciones con un valor R inferior a 31,95 se encontró que la dureza no aumentaba después del tratamiento de 48 horas a 760°C (1.400°F). Por otro lado, las aleaciones con un valor R superior a 31,95 mostraban un aumento en la dureza hasta valores de 23 Rc o superiores. Por tanto, se refuerza la importancia de un valor R mínimo. Se consideró como crítica otra característica para asegurar que una aleación dada endurecería por envejecimiento a 760°C (1.400°F). Esta característica era el contenido en Fe. Se observó que todas las aleaciones que cumplían tanto
25 la ecuación [2] como la [3] arriba mostradas endurecían por envejecimiento a 760°C (1.400°F), con la notable excepción de la aleación II. Esta aleación tenía un contenido en Fe del 4,97% en peso - superior al de cualquiera de las otras aleaciones. La aleación con el mayor contenido en Fe que endureció por envejecimiento a 760°C (1.400°F) fue la aleación HH, con un contenido en Fe del 2,51% en peso. Estas observaciones concordaban
30 con el hecho arriba descrito de que la aleación HH cumplía los requisitos del límite elástico de elongación RT, mientras que la aleación II no los cumplía. Así, las aleaciones de esta invención deben tener un límite en el contenido de Fe de hasta solamente un 3% en peso.

$$Fe \leq 3 \quad [4]$$

35 Debe señalarse que el elemento Fe en las aleaciones de la presente invención no es necesario, pero se encuentra habitualmente en la mayoría de aleaciones basadas en níquel. La presencia del Fe permite un uso económico de los materiales transformados, la mayoría de los cuales contienen cantidades residuales de Fe. Una aleación aceptable, esencialmente libre de Fe, puede obtenerse posiblemente en hornos con un nuevo revestimiento y materiales de carga de gran pureza (con el correspondiente aumento significativo en el coste de producción). Por tanto, se parte de la base de que las aleaciones de esta invención contienen típicamente
40 pequeñas cantidades de Fe, que debe controlarse con atención para que no se exceda el nivel estipulado en la ecuación [4].

En la tabla se muestra una vista más detallada de la importancia del tungsteno. Se muestra aquí la dureza antes y después del tratamiento térmico de 48 horas a 760°C (1.400°F) junto con el contenido en tungsteno. En esta tabla solo se incluyen las aleaciones con un valor R dentro del rango aceptable (entre 31,95 y 33,45).
45 En la tabla se puede observar que ninguna de las aleaciones con un contenido en tungsteno inferior al 5% en peso mostraba una respuesta de endurecimiento. Sin embargo, en las aleaciones con un contenido en tungsteno superior al 5% en peso se observó una reacción clara de endurecimiento. Así, queda demostrada claramente la importancia crítica de un contenido mínimo de tungsteno.

Otra observación interesante de la Tabla 5 es que el aumento del contenido en tungsteno más allá del umbral crítico del 5% en peso no resulta necesariamente en un mayor endurecimiento. Por ejemplo, la aleación T (con un contenido en tungsteno del 5,47% en peso) tenía una dureza de 32,3 Rc después del tratamiento térmico de 48 horas a 760°C (1.400°F), mientras que la aleación E (con un contenido en tungsteno del 7,96% en peso) mostraba una dureza de solo 31,9 Rc después del mismo tratamiento térmico. Ambos valores mostraban,
50 naturalmente, un endurecimiento por envejecimiento considerable con relación a su valor de dureza en estado recocido de < 20 Rc.
55

ES 2 618 789 T3

Las cuatro aleaciones de la Tabla 5 con menos del 5% en peso de tungsteno (aleaciones H, J, W y 242) no se consideran parte de la presente invención, ya que cumplen la Ecuación [2] y la Ecuación. [4], pero no la Ecuación [3]. Sin embargo, las 16 aleaciones de la tabla 5 con un contenido en tungsteno superior al 5% en peso (aleaciones A, E, L, N, O, P, R, T, V, CC, DD, EE, FF, GG, HH y JJ) se consideran aleaciones dentro del alcance de la presente invención, ya que cumplen las ecuaciones [2], [3] y [4].

Tabla 4

| Todas las aleaciones tienen: W > 5% en peso (y Fe ≤ 3% en peso) | | | |
|---|---------|--|--|
| aleación | valor R | Dureza (Rc) | |
| | | antes del tratamiento térmico a 760°C (1.400°F) | después del tratamiento térmico a 760°C (1.400°F) |
| G | 30,38 | < 20 | < 20 |
| Y | 31,27 | < 20 | < 20 |
| B | 31,51 | < 20 | < 20 |
| F | 31,56 | < 20 | < 20 |
| D | 31,85 | < 20 | < 20 |
| N | 32,01 | < 20 | 23 |
| L | 32,13 | < 20 | 25 |
| FF | 32,56 | < 20 | 23 |
| P | 32,64 | < 20 | 32 |
| CC | 32,64 | < 20 | 32 |
| EE | 32,66 | < 20 | 25 |
| A | 32,67 | < 20 | 29 |
| V | 32,79 | < 20 | 37 |
| JJ | 32,80 | < 20 | 33 |
| DD | 32,82 | < 20 | 36 |
| GG | 32,93 | < 20 | 23 |
| O | 32,94 | < 20 | 33 |
| R | 32,98 | < 20 | 32 |
| HH | 33,01 | < 20 | 30 |
| T | 33,33 | < 20 | 32 |
| E | 33,34 | < 20 | 32 |

Tabla 5

| Todas las aleaciones tienen: W>5% en peso (& Fe <3% en peso) | | | |
|--|-----------------------|---|---|
| aleación | Tungsteno (% en peso) | Dureza (Rc) | |
| | | antes del tratamiento térmico a 760°C (1.400°F) | después del tratamiento térmico a 760°C (1.400°F) |
| 242 | 0,18 | < 20 | < 20 |
| W | 2,97 | < 20 | < 20 |
| J | 3,09 | < 20 | < 20 |
| H | 4,15 | < 20 | < 20 |

| | | | |
|----|------|------|----|
| CC | 5,25 | < 20 | 32 |
| T | 5,47 | < 20 | 32 |
| DD | 5,68 | < 20 | 36 |
| P | 5,89 | < 20 | 32 |
| R | 6,01 | < 20 | 32 |
| L | 6,11 | < 20 | 25 |
| O | 6,16 | < 20 | 33 |
| GG | 6,20 | < 20 | 23 |
| HH | 6,21 | < 20 | 30 |
| FF | 6,24 | < 20 | 23 |
| A | 6,27 | < 20 | 29 |
| EE | 6,27 | < 20 | 25 |
| JJ | 6,30 | < 20 | 33 |
| N | 6,54 | < 20 | 23 |
| E | 7,96 | < 20 | 32 |
| V | 9,82 | < 20 | 37 |

Según se explica más arriba, las aleaciones de esta invención deben cumplir las ecuaciones [2], [3] y [4]. En la ecuación [3] se exige un contenido en tungsteno superior al 5% en peso. Es decir, en esta ecuación no se indica un límite superior para el tungsteno. Sin embargo, hay que reconocer que la otra imposición de la ecuación [2] exige necesariamente ciertos límites de los diferentes elementos (incluyendo el tungsteno) presentes en estas aleaciones si se consideran en términos de la composición total (incluyendo, particularmente, los elementos necesarios como el cromo y molibdeno). En vista de estas restricciones existe un límite efectivo superior para el tungsteno. Si consideramos las 16 aleaciones de ejemplo (A, E, L, N, O, P, R, T, V, CC, DD, EE, FF, GG, HH y JJ) que forman parte de la presente invención, los niveles de tungsteno están en un rango de superior al 5% y hasta un 10% en peso (véase la Tabla 1). Sin embargo, la invención no queda necesariamente limitada al 10% en peso de tungsteno, ya que es posible cumplir tanto la ecuación [2] como la ecuación [3] con niveles de tungsteno incluso superiores a la vez que se mantienen los niveles requeridos tanto de cromo como de molibdeno.

Con el aumento de la cantidad de tungsteno en la aleación aumenta la densidad de la aleación, debido a lo cual el mismo volumen de material pesa más. Dado que se pretende un peso menor para los motores propulsión a chorro donde se pretende utilizar la presente aleación, se prefiere mantener el tungsteno dentro del rango de más del 5% y hasta un 7% de la aleación.

Otra característica crítica de las aleaciones de esta invención es la resistencia de la aleación a 760°C (1.400°F) según se determina por la resistencia a la tracción a esta temperatura. Este ensayo se realizó con cinco de las aleaciones del experimento. Los ensayos se llevaron a cabo con muestras en la misma condición de endurecimiento por envejecimiento en dos pasos utilizadas para medir las propiedades de tracción RT (descritas más arriba). Las composiciones de las cinco aleaciones cumplían la Ecuación [2] y la Ecuación [4]. Es decir, todas tenían un valor R y un contenido en Fe dentro del rango aceptable. Sin embargo, dos de las aleaciones (la aleación H y la 242) tenían un contenido en tungsteno inferior al 5% en peso (por lo que no cumplían la ecuación [3]), mientras que tres de las aleaciones (E, P y V) tenían un contenido en tungsteno superior al 5% en peso (cumpliendo así la ecuación [3]) y eran aleaciones de la presente invención. Los resultados se muestran en la Tabla 6 junto con el contenido en tungsteno. Queda claro de la Tabla 6 que tanto la aleación H como la aleación 242 tenían un límite elástico mucho más bajo a 760°C (1.400°F) (alrededor de 345 MPa (50 ksi)), mientras que el de las aleaciones E, P y V era muy superior, entre 503 y 552 MPa (73 a 80 ksi). Se observó que la ductilidad (elongación) de las cinco aleaciones era excelente a esta temperatura. Estos resultados proporcionan otra evidencia de que las aleaciones de esta invención están muy bien adaptadas para funcionar con temperaturas hasta 760°C (1.400°F).

35

Tabla 6

| 760°C (1.400°F) Propiedades de tracción 31,95 < valor R < 33,45 (y Fe ≤ 3% peso) | | | | | | | |
|--|--------------------------|------------------------------------|-----|---------------------------------|-----|----------|-------------------------|
| aleación | Tungsteno (% en peso) | 0,2% desvío del límite elástico | | Carga de rotura por tracción | | % elong. | % reducción del área |
| | | ksi | MPa | ksi | MPa | | |
| 242 | 0,18 | 50,5 | 348 | 96,1 | 663 | 111,7 | 89,5 |
| H | 4,15 | 49,6 | 342 | 95,2 | 656 | 93,9 | 62,7 |
| P | 5,89 | 73,0 | 503 | 107,0 | 738 | 64,3 | 64,6 |
| E | 7,96 | 76,1 | 525 | 110,9 | 765 | 75,2 | 64,4 |
| V | 9,82 | 80,4 | 554 | 117,4 | 809 | 51,5 | 54,0 |

5 Como se ha mencionado, una de las mejores características de las aleaciones endurecidas por envejecimiento debido solo a la fase Ni₂(Mo,Cr) es su excelente capacidad de fabricación (incluyendo aquella para el conformado, mecanizado en caliente y soldado). Esto es resultado de la lenta cinética de precipitación de la fase Ni₂(Mo,Cr). Esto contrasta con las aleaciones que contienen adiciones intencionadas de uno o más de los elementos de formación gamma prima Al, Ti, Nb y Ta. La fase gamma prima resultante tiene una cinética de rápida precipitación, a la vez que proporciona una reacción de endurecimiento por envejecimiento, lo que lleva a una capacidad de fabricación reducida. Las aleaciones de esta invención se mantienen intencionadamente con una cantidad baja de elementos que forman gamma prima. Específicamente, los niveles de Al, Ti, Nb y Ta se deben mantener por debajo del 0,7, 0,5, 0,5 y 0,5% en peso respectivamente. De hecho, se prefieren niveles de estos elementos incluso inferiores. Estos niveles se describirán más adelante en esta especificación.

15 Como se indica anteriormente, otra propiedad clave de esta clase de aleaciones es un bajo coeficiente de expansión térmica (COTE). El COTE de las aleaciones P, V y 242 se muestra en la Tabla 7. Es de señalar que las aleaciones P y V son aleaciones de la presente invención, mientras que la 242 no lo es. Las tres aleaciones tenían valores R en el rango aceptable de 31,95 < R < 33,45. Se observó que para estas tres aleaciones el COTE se reducía a medida que disminuía el contenido en tungsteno. Según se describe en la sección del Estado de la Técnica, la aleación 242 se considera como una aleación de bajo COTE. Esto apoya el razonamiento de que, debido a que el COTE de las aleaciones P y V es todavía más bajo que para la aleación 242, la presencia de tungsteno en las primeras dos aleaciones representa un progreso en términos de esta característica crítica del material.

25 La diferencia entre la aleación 242 comercial y las aleaciones de esta invención merece otra discusión. Según se explica en la sección de antecedentes, la aleación 242 es un producto comercial derivado de la invención descrita en la patente US nº 4.818.486. La aleación 242 es una aleación de Ni-25Mo-8Cr sin ninguna intencionalidad de adición de tungsteno. Sin embargo, la patente US nº 4.818.486 describe que el Mo y el W "son intercambiables" y permite niveles de W de hasta un 30% en peso. No aparece ninguna aleación ilustrativa en la patente US nº 4.818.486 que contenga tungsteno y no se proporciona ningún dato para apoyar la reivindicación de que los elementos Mo y W son intercambiables. Por el contrario, algunas cualidades que se espera que aporte el tungsteno se consideran menos deseables (coste, peso, características de conformación del metal), aunque tampoco se proporciona ninguna evidencia para apoyar esta consideración. Si se comparan con la patente US 4.181.486 se puede observar una gran diferencia a la vista de los descubrimientos de la presente invención. Los resultados aportados en esta solicitud muestran explícitamente que los elementos Mo y W no son intercambiables. De hecho, se demostró claramente que la presencia de una cantidad suficiente de tungsteno en las aleaciones de Ni-Mo-Cr, con un contenido en níquel, molibdeno y cromo dentro de los rangos indicados en la patente US nº 4.818.486 era una necesidad para alcanzar las cualidades deseadas del límite elástico de tracción RT y de elongación, y la estabilidad del efecto de endurecimiento de envejecimiento a temperaturas de hasta 760°C (1.400°F). Sin la adición de tungsteno no se alcanzarían estas características. Además, se descubrió que el tungsteno tiene el efecto deseable de disminuir el coeficiente de expansión térmica. Ninguno de estos descubrimientos podía esperarse en base a las enseñanzas de la patente US nº 4.818.486.

Tabla 7

| Coeficiente de expansión térmica todas las aleaciones tienen: 31,95 < valor R < 33,45 (y Fe ≤ 3% en peso) | | | | | |
|--|-----------------------|--------------------------------------|---------|-------------------------------------|---------|
| aleación | tungsteno (% en peso) | CTE medio, RT a 649°C (RT a 1.200°F) | | CTE medio, RT a 760°C (RT a 1400°F) | |
| | | Microin./in-°F | mm/m-°C | microin/in-°F | mm/m-°C |
| 242 | 0,18 | 6,93 | 1,2 | 7 | 1,4 |
| P | 5,80 | 6,74 | 1,2 | 7 | 1,3 |
| V | 9,82 | 6,58 | 1,1 | 7 | 1,3 |

Una de las patentes encontradas en la técnica anterior era de Magoshi et al. (Patente US 7.160.400). Esta invención describe aleaciones que se endurecen tanto por fase de gama prima (Ni₂Al, Ni₃(Al,Ti), Ni₃(Al,Ti,Nb,Ta)) como por la fase Ni₂(Cr,Mo). Estas aleaciones son distintas de las aleaciones de la presente invención, que contienen intencionadamente sólo la última de estas dos fases. Según se ha descrito más arriba en esta descripción, esto es debido a que la fase gama prima resulta en características no deseadas, como una pobre capacidad de conformado, mecanización y para la soldadura. En las aleaciones de la presente invención, los elementos que forman la gama prima (Al,Ti,Nb y Ta) se mantienen intencionadamente en niveles bajos para evitar la formación de gama prima. Por el contrario, la patente de Magoshi et al. requiere un contenido mínimo de Al + Ti del 2,5%, lo que supera el contenido permitido en la presente invención. Además, la patente de Magoshi et al. no describe los métodos de control de la composición aquí descrita (ecuaciones [2], [3] y [4]) que son necesarios para obtener las características deseadas de la presente invención. Por otro lado, los rangos reivindicados en Magoshi et al. contienen composiciones que no cumplen con los requisitos de la presente invención. De hecho, la aleación AA de la presente descripción queda dentro de las reivindicaciones de Magoshi et al., pero no cumple la exigencia de un límite elástico RT mínimo (Tabla 2) y no reacciona al endurecimiento por envejecimiento a 760°C (1.400°F) (Tabla 3).

Otra patente encontrada en la técnica anterior era de Kiser et al. (patente de US 5.312.697). Esta patente describe una aleación con una baja expansión térmica para la superposición sobre sustratos de acero. Sin embargo, las aleaciones descritas por Kiser et al. difieren de modo significativo de la presente invención en que no necesitan el endurecimiento por envejecimiento a 760°C (1.400°F) (un indicador de alta resistencia para su uso a temperaturas hasta 760°C (1.400°F). El Mo según la patente de Kiser et al. oscila entre el 19 y el 20% en peso, muy por debajo del 21-24% en peso requerido por la presente invención. También los contenidos en tungsteno son inferiores a los de la presente invención. Por otro lado, no hay ninguna enseñanza en la patente de Kiser et al. sobre el control de las relaciones elementales (ecuaciones [2], [3] y [4]) para asegurar los requisitos del endurecimiento por envejecimiento/resistencia de la presente invención. De hecho, no se puede contar con que los rangos de la composición descritos en la invención de Kiser et al. cumplan las exigencias de la presente invención, según queda evidente con la aleación BB descrita aquí en la Tabla 1. Esta aleación entra dentro del rango de Kiser et al. pero no en el de la presente invención. En las tablas 2 y 3 se demostró que la aleación BB ni tiene la resistencia a la tracción RT requerida ni la posibilidad del endurecimiento por envejecimiento a 760°C (1.400°F) requerida por las aleaciones de la presente invención.

Para mayor comodidad se facilita una tabla (Tabla 8) que detalla las aleaciones descritas en esta descripción que se consideran parte de la presente invención y las que no. En la Tabla 8 se incluye también una descripción sobre si cada aleación cumple con el valor R y las exigencias en cuanto al contenido de tungsteno para la invención según se describe con la ecuación [2] y ecuación [3], respectivamente.

Tabla 8

| Resumen de aleaciones | | | |
|-----------------------|-----------|--------------------|----------------------------|
| aleación | valor "R" | nivel de tungsteno | aleación de esta invención |
| A | OK | OK | SI |
| B | BAJO | OK | NO |
| C | ALTO | OK | NO |
| D | BAJO | OK | NO |
| E | OK | OK | SI |
| F | BAJO | OK | NO |

ES 2 618 789 T3

| | | | |
|--|------|------|------|
| G | BAJO | OK | NO |
| H | OK | BAJO | NO |
| I | BAJO | OK | NO |
| J | OK | BAJO | NO |
| K | BAJO | OK | NO |
| L | OK | OK | SI |
| M | BAJO | OK | NO |
| N | OK | OK | SI |
| O | OK | OK | SI |
| P | OK | OK | SI |
| Q | ALTO | OK | NO |
| R | OK | OK | SI |
| S | ALTO | OK | NO |
| T | OK | OK | SI |
| U | ALTO | OK | NO |
| V | OK | OK | SI |
| W | OK | BAJO | NO |
| X* | ALTO | OK | NO |
| Y | BAJO | OK | NO |
| 242 | OK | BAJO | NO |
| AA | BAJO | BAJO | NO |
| BB | OK | BAJO | NO |
| CC | OK | OK | SI |
| DD | OK | OK | SI |
| EE | OK | OK | SI |
| FF | OK | OK | SI |
| GG | OK | OK | SI |
| HH | OK | OK | SI |
| II | OK | OK | NO** |
| *Durante la laminación con serias grietas. **Contenido de Fe demasiado alto (> 3% en peso). | | | |

Con los datos indicados podemos esperar que las composiciones de LAS aleaciones mostradas en la Tabla 9 también tengan las características deseadas.

Tabla 9

| otras composiciones de aleaciones | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----|------|------|------|-------|-------|------|------|-----|------|------|---------|---------|
| alea. | Cr | Mo | W | Al | B | C | Co | Cu | Fe | Mn | Si | otros | valor R |
| 1 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 32,37 |
| 2 | 7 | 22,5 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 32,03 |
| 3 | 9 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 33,21 |
| 4 | 8,5 | 21 | 7 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 32,19 |
| 5 | 7,2 | 24 | 5,2 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 33,38 |
| 6 | 8 | 22 | 5,1 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,25 | 0,08 | -- | 31,96 |
| 7 | 8 | 22 | 7 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 32,77 |
| 8 | 8 | 21,5 | 9 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 33,07 |
| 9 | 8 | 21 | 10 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 32,97 |
| 10 | 7 | 21 | 13 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 33,33 |
| 11 | 7 | 21 | 16,4 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 33,44 |
| 12 | 8,5 | 22,5 | 6 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 32,04 |
| 13 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,006 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 32,37 |
| 14 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,03 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 32,37 |
| 15 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 1 | 0,02 | 0,5 | 0,33 | 0,08 | -- | 32,35 |
| 16 | 8 | 22 | 6 | 0,5 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 33,22 |
| 17 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,8 | 0,08 | -- | 32,65 |
| 18 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | -- | -- | 1 | 0,33 | -- | -- | 32,19 |
| 19 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,5 | 1 | 0,33 | 0,08 | -- | 32,29 |
| 20 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,2 | -- | 32,63 |
| 21 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | 0,05 Ca | 32,37 |
| 22 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | 0,05 Mg | 32,37 |
| 23 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | 0,05 Y | 32,37 |
| 24 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | 0,05 Hf | 32,37 |
| 25 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | 0,05 Ce | 32,37 |
| 26 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | 0,05 La | 32,37 |
| 27 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | 0,2 Nb | 32,51 |
| 28 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | 0,2 Ta | 32,47 |
| 29 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | 0,2 Ti | 32,64 |
| 30 | 8 | 22 | 6 | 0,18 | 0,003 | 0,003 | 0,08 | 0,02 | 1 | 0,33 | 0,08 | 0,2 V | 32,59 |

5 La aleación de la presente invención dada en las reivindicaciones debe contener, en peso, del 7% al 9% de cromo, del 21 al 34% de molibdeno, más del 5% de tungsteno y el resto níquel más las impurezas y puede contener aluminio, boro, carbono, calcio, cobalto, cobre, hierro, magnesio, manganeso, niobio, silicio, tantalio, titanio, vanadio y metales de tierras raras dentro de los márgenes indicados en la Tabla 10.

Tabla 10

| Elementos opcionales en porcentaje en peso | | | |
|--|--------------------|----------------|--------------|
| Elemento | Rango amplio | Rango estrecho | Típico |
| A1 | inferior a 0,7 | hasta 0,5 | aprox. 0,2 |
| B | trazas hasta 0,015 | 0,002-0,006 | aprox. 0,003 |
| C | hasta 0,1 | 0,002-0,03 | aprox. 0,003 |
| Ca | hasta 0,1 | hasta 0,05 | |
| Co | hasta 5 | hasta 1 | aprox. 0,08 |
| Cu | hasta 0,8 | hasta 0,5 | aprox. 0,02 |
| Fe | hasta 3 | hasta 2 | aprox. 1,0 |
| Mg | hasta 0,1 | hasta 0,05 | |
| Mn | hasta 2 | hasta 1 | aprox. 0,5 |
| Nb | inferior a 0,5 | hasta 0,2 | |
| Si | hasta 0,5 | hasta 0,2 | aprox. 0,05 |
| RE* | hasta 0,1 | hasta 0,05 | |
| Ta | inferior a 0,5 | hasta 0,2 | |
| Ti | inferior a 0,5 | hasta 0,2 | |
| V | hasta 0,5 | hasta 0,2 | |

*Los metales de tierras raras (RE) pueden incluir hafnio, ytrio, cerio y lantano

Mientras que deseamos que el contenido en cobalto no exceda el 5%, puede ser posible que estén presentes cantidades mayores sin que se sacrifiquen las características deseadas.

- 5 De las composiciones de aleaciones la identificada en la Tabla 8 como aleación de esta invención y de las otras composiciones de aleación aceptables de la tabla 9 podemos ver que una aleación con las características deseadas puede contener, en porcentaje en peso, del 7% al 9% de cromo, del 21% al 24% de molibdeno, más del 5% de tungsteno, hasta un 3% de hierro y el resto níquel e impurezas. La aleación debe cumplir además la siguiente relación en la composición:

$$31,95 < R < 33,45$$

- 10 donde el valor R se define por la ecuación:

$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo \\ + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W$$

La aleación tiene una mejor dureza después de endurecimiento por envejecimiento a 760°C (1.400°F) si contiene tungsteno en una cantidad del 5% hasta el 10% según se indica en la Fig. 3. Pueden existir elementos opcionales en las cantidades indicadas en la Tabla 10.

- 15 De las cantidades específicas de elementos en las aleaciones ensayadas que se consideraron dentro del alcance de la invención podemos ver que una aleación con las características deseadas puede contener, de preferencia, en porcentaje en peso, del 7,04% al 8,61% de cromo, del 21,08% al 23,59% de molibdeno, del 5,25% al 9,82% de tungsteno, hasta un 2,51% de hierro, donde el resto es níquel e impurezas.

- 20 La aleación debe cumplir además y preferentemente la siguiente relación en la composición:

$$32,01 < R < 33,33$$

donde el valor R se define por la ecuación:

$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo \\ + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W$$

- 25 Aunque hemos descrito ciertas realizaciones presentes preferentes de nuestra aleación, se entiende claramente que la invención no está limitada a las mismas, sino que de diferentes realizaciones entran en el alcance de las siguientes reivindicaciones.

Reivindicaciones

1. Aleación basada en níquel-molibdeno-cromo-tungsteno consistente en los siguientes porcentajes en peso:

| | | | |
|----|----------------------|---------------------------------|--|
| 5 | del 7 al 9 | cromo | |
| | del 21 al 24 | molibdeno | |
| | más del 5 | tungsteno | |
| | inferior al 0,7 | aluminio | |
| | presente hasta 0,015 | boro | |
| | hasta 0,1 | carbono | |
| 10 | hasta 0,1 | calcio | |
| | hasta 5 | cobalto | |
| | hasta 0,8 | cobre | |
| | hasta 3 | hierro | |
| | hasta 0,1 | magnesio | |
| 15 | hasta 2 | manganeso | |
| | inferior a 0,5 | niobio | |
| | hasta 1 | silicio | |
| | inferior a 0,5 | tantalio | |
| | inferior a 0,5 | titanio | |
| 20 | hasta 0,5 | vanadio | |
| | hasta 0,1 | de un elemento de tierras raras | |

siendo el resto níquel e impurezas, donde la aleación cumple además la siguiente relación de composición:

$$31,95 < R < 33,45$$

- 25 donde el valor R queda definido por la ecuación:

$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo \\ + 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W$$

2. Aleación según la reivindicación 1, donde la aleación basada en níquel-molibdeno-cromo-tungsteno tiene una composición con los siguientes porcentajes en peso:

| | | | |
|----|----------------------|-----------|--|
| 30 | 7 a 9 | cromo | |
| | 21 a 24 | molibdeno | |
| | más de 5 | tungsteno | |
| | inferior a 0,7 | aluminio | |
| | presente hasta 0,015 | boro | |
| | hasta 0,1 | carbono | |
| 35 | hasta 0,1 | calcio | |
| | hasta 5 | cobalto | |
| | hasta 0,8 | cobre | |
| | hasta 3 | hierro | |
| | hasta 0,1 | magnesio | |
| 40 | hasta 2 | manganeso | |
| | inferior a 0,5 | niobio | |
| | hasta 0,5 | silicio | |
| | inferior a 0,5 | tantalio | |
| | inferior a 0,5 | titanio | |
| 45 | hasta 0,5 | vanadio | |

siendo el resto níquel e impurezas, donde la aleación cumple además la siguiente relación de composición:

$$31,95 < R < 33,45$$

donde el valor R queda definido por la ecuación:

$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo$$

$$+ 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W$$

3. Aleación según reivindicación 2, donde el tungsteno está presente en una cantidad de más del 5 hasta un 10% en peso.
- 5 4. Aleación según la reivindicación 2, donde el tungsteno está presente en una cantidad superior al 5 hasta un 7% en peso.
5. Aleación según la reivindicación 2, que comprende también al menos un elemento seleccionado del grupo consistente en hafnio, ytrio, cerio y lantano, donde cada uno de dichos elementos presentes comprende hasta un 0,1 por ciento en peso de la aleación.
- 10 6. Aleación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la aleación basada en níquel-molibdeno-cromo-tungsteno consiste en los siguientes porcentajes en peso:

| | | | |
|----|---------------|---------------------------------|-----------|
| | del 7 al 9 | cromo | |
| | del 21 al 24 | | molibdeno |
| | más del 5 | tungsteno | |
| | hasta 0,5 | aluminio | |
| 15 | 0,002 a 0,006 | | boro |
| | 0,002 a 0,03 | | carbono |
| | hasta 0,05 | calcio | |
| | hasta 1 | | cobalto |
| | hasta 0,5 | cobre | |
| 20 | hasta 2 | | hierro |
| | hasta 0,05 | magnesio | |
| | hasta 0,8 | manganeso | |
| | hasta 0,2 | niobio | |
| 25 | hasta 0,2 | silicio | |
| | hasta 0,2 | tantalio | |
| | hasta 0,2 | titanio | |
| | hasta 0,2 | vanadio | |
| | hasta 0,05 | de un elemento de tierras raras | |

30 siendo el resto níquel e impurezas, donde la aleación cumple, además, la siguiente relación de composición:

$$31,95 < R < 33,45$$

donde el valor R queda definido por la ecuación:

$$R = 2.66Al + 0.19Co + 0.84Cr - 0.16Cu + 0.39Fe + 0.60Mn + Mo$$

$$+ 0.69Nb + 2.16Si + 0.47Ta + 1.36Ti + 1.07V + 0.40W$$

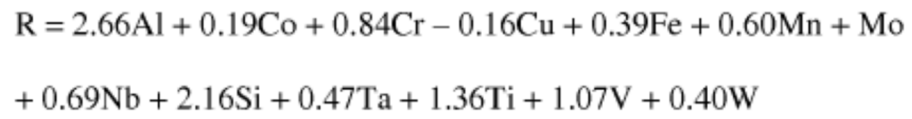
- 35 7. Aleación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la aleación basada en níquel-molibdeno-cromo-tungsteno se compone de los siguientes porcentajes en peso:

| | | |
|----|---------------|-----------|
| | 7,04 a 8,61 | cromo |
| | 21,08 a 23,59 | molibdeno |
| | 5,25 a 9,82 | tungsteno |
| 40 | hasta 2,51 | hierro |

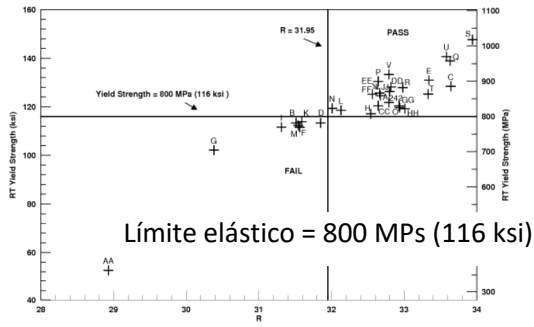
siendo el resto níquel e impurezas, donde la aleación cumple, además, la siguiente relación de composición:

$$32,01 < R < 33,33$$

donde el valor R queda definido por la ecuación:



8. Aleación según la reivindicación 7, que contiene además hasta un 5,17% en peso de cobalto.



PASA

FALLA

FIG. 1

Límite elástico RT (ksi)

Límite elástico RT (MPa)

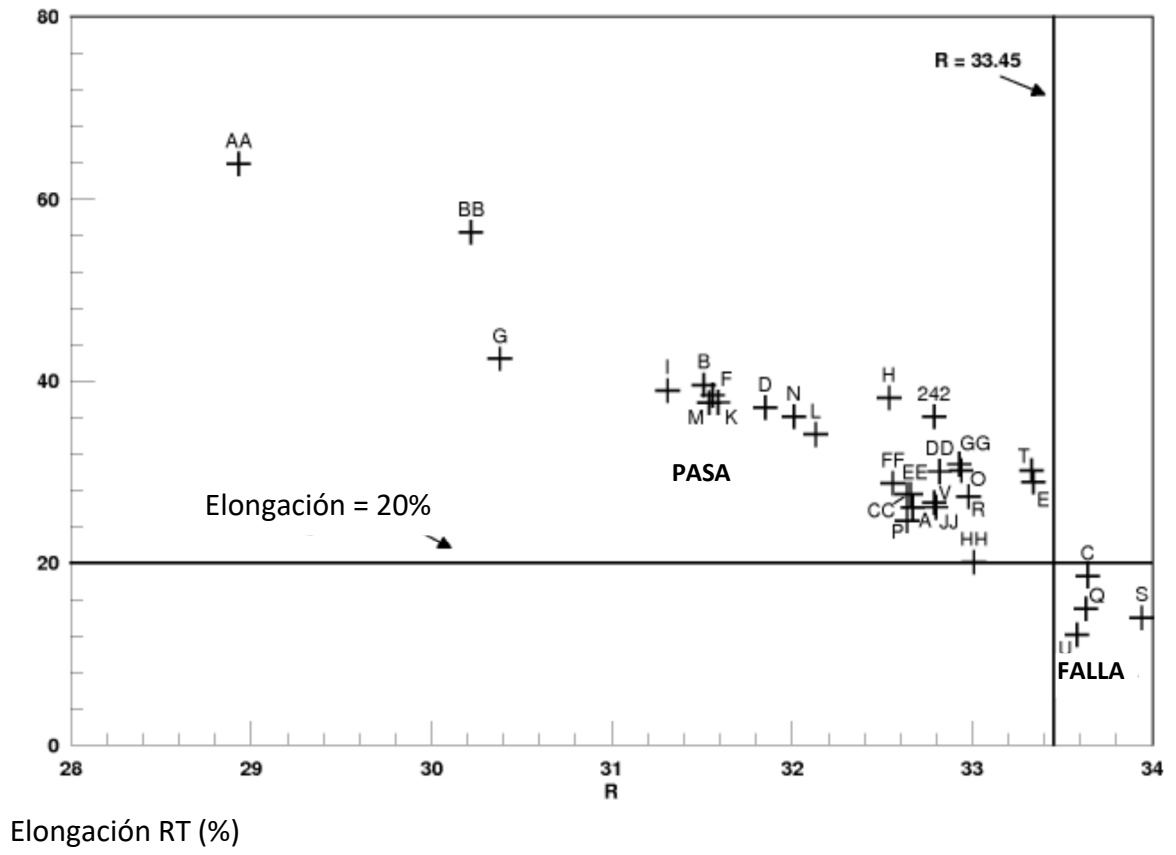


FIG. 2

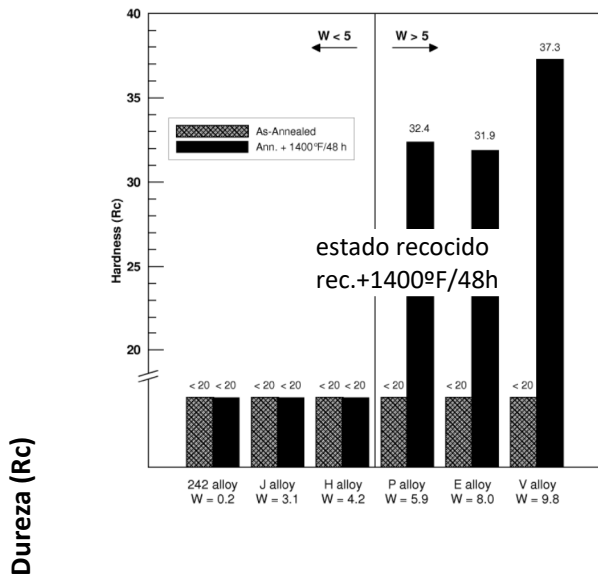


FIG. 3

Aleación 242 Aleación J Aleación H Aleación P Aleación E Aleación V