

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 923**

51 Int. Cl.:

**C22B 9/04** (2006.01)

**C22B 5/04** (2006.01)

**C22B 34/32** (2006.01)

**C22C 19/05** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2015 PCT/IB2015/002635**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16110739**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2015 E 15864318 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3215645**

54 Título: **Procedimientos para producir cromo metálico y aleaciones de bajo contenido de nitrógeno y aleaciones que contienen cromo y los productos resultantes**

30 Prioridad:  
**05.11.2014 US 201414533741**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.01.2020**

73 Titular/es:  
**COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (100.0%)  
Córrego Da Mata s/n  
Cep 38.183-903 Araxá, Minas Gerais, BR**

72 Inventor/es:  
**SERNIK, KLEBER A.;  
VIEIRA, ALAÉRCIO SALVADOR MARTINS;  
RIOS, ADRIANO PORFIRIO y  
FRIDMAN, DANIEL PALLOS**

74 Agente/Representante:  
**CONTRERAS PÉREZ, Yahel**

ES 2 737 923 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**

Procedimientos para producir cromo metálico y aleaciones de bajo contenido de nitrógeno y aleaciones que contienen cromo y los productos resultantes

5

**Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a procedimientos metalotérmicos para producir cromo metálico y sus aleaciones. Más específicamente, la presente invención se refiere a procedimientos metalotérmicos para producir cromo metálico con bajo contenido de nitrógeno y aleaciones que contienen cromo.

**2. Descripción de la técnica relacionada**

15

La vida útil de las partes metálicas giratorias en motores de aeronaves se determina típicamente por su agrietamiento por fatiga. En este procedimiento, se inician grietas en determinados sitios de nucleación dentro del metal y se propagan a una velocidad relacionada con las características del material y la tensión a la que se somete el componente. Esto, a su vez, limita la cantidad de ciclos que la parte puede resistir durante su vida útil.

20

Las técnicas de producción de fundición limpia desarrolladas para superaleaciones han producido la eliminación sustancial de inclusiones de óxido en dichas aleaciones hasta un punto tal que, hoy en día, el agrietamiento por fatiga se origina principalmente en los elementos estructurales, por ejemplo, en límites de grano o conglomerados de precipitados primarios, tales como carburos y nitruros.

25

Se ha descubierto que las partículas de nitruro primarias formadas durante la solidificación de la aleación 718 (véanse las especificaciones de la aleación 718 (AMS 5662 y API 6A 718)) - que es una de las aleaciones principales utilizadas en la producción de partes giratorias de motores de aeronaves y para la producción de equipamiento y perforación de petróleo y gas - son TiN puro (nitruro de titanio) y la precipitación de Nb-TiC (carburo de titanio-niobio) principal se produce mediante la nucleación heterogénea sobre la superficie de las partículas de TiN, aumentando así el tamaño de partícula del precipitado. El tamaño de partícula puede disminuirse de dos maneras: ya sea mediante la disminución del contenido de carbono tanto como sea posible, o mediante la disminución del contenido de nitrógeno.

30

35 Muchas especificaciones comerciales para el acero inoxidable, otros aceros especiales y superaleaciones, establecen un contenido mínimo de carbono, usualmente para prevenir el deslizamiento del límite de grano a la temperatura de servicio. Como consecuencia, el único medio práctico para disminuir el tamaño de partícula de manera composicional es reducir el contenido de nitrógeno en el material tanto como sea posible. De esta manera, en la medida en que los nitruros se precipiten primero, la eliminación del nitrógeno supera la importancia de eliminar el carbono.

40

Se conoce que eliminar el nitrógeno y/o los precipitados que contienen nitrógeno después de la reducción de un metal o aleación metálica es una tarea extremadamente difícil y costosa. Por lo tanto, el nitrógeno debería eliminarse preferiblemente antes o durante el procedimiento de reducción.

45

Existe un procedimiento conocido para producir aleaciones con bajo contenido de nitrógeno denominado fusión por haz de electrones; es muy costoso y extremadamente lento en comparación con un procedimiento de reducción metalotérmico y, por lo tanto, poco práctico desde un punto de vista comercial. También existe un procedimiento conocido de reducción aluminotérmica (véase la Patente de EE.UU. N.º 4.331.475) que, al contrario de las realizaciones de la presente invención, no se realiza a presión reducida continua, lo que da como resultado, en el mejor de los casos, una aleación maestra de cromo con un contenido reducido de nitrógeno de 18 ppm que, cuando se usa en la procedimiento de aleación 718, no puede garantizar una aleación 718 cuyo contenido esté por debajo del límite de solubilidad del precipitado de nitruro de titanio.

50

55 Xie et al. (2007) Materials Science Forum, Vol. 539-543, páginas 262-269, describen el uso de burbujas de argón para reducir la cantidad de nitrógeno en las aleaciones a base de cromo.

**Resumen de la invención**

60 Para superar los problemas mencionados anteriormente, que han atormentado a la industria aeronáutica, del petróleo y del gas durante años, la presente invención proporciona procedimientos para producir cromo metálico con bajo contenido de nitrógeno o aleaciones que contienen cromo, lo que evita que el nitrógeno en la atmósfera circundante sea transportado al material fundido y sea absorbido por el cromo metálico o aleación que contiene cromo durante la reacción metalotérmica. Con este fin, los procedimientos de la presente se definen en la reivindicación 1 y comprenden las etapas de: (i) desgasificar al vacío una mezcla de termita que comprende

65

compuestos metálicos y polvos reductores metálicos contenida en un recipiente de vacío, (ii) encender la mezcla de termita para realizar la reducción de los compuestos metálicos dentro del recipiente a presión reducida, es decir, por debajo de 1 bar, y (iii) realizar la totalidad de la reacción de reducción en dicho recipiente a presión reducida, incluyendo la solidificación y el enfriamiento, para producir un producto final con un contenido de nitrógeno inferior a 5 ppm.

En una primera realización preferida de los procedimientos de la presente invención, el recipiente de vacío puede ser un recipiente cerámico o metálico recubierto con material refractario.

10 En una segunda realización preferida de los procedimientos de la presente invención, el recipiente de vacío se coloca dentro de una cámara enfriada con agua y hermética al vacío, preferiblemente una cámara metálica.

De acuerdo con la invención, la presión dentro del recipiente de vacío se reduce, antes de la ignición, hasta una presión inferior a aproximadamente 1 mbar. Entonces, la presión puede aumentarse dentro del recipiente a través de la introducción de un gas no nitrogenado, hasta 200 mbar para facilitar la eliminación de subproductos formados durante la reacción de termita.

De acuerdo con la presente invención, los productos de reacción resultantes se solidifican a una presión inferior a 1 bar.

20 Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, los productos de reacción resultantes se enfrían hasta aproximadamente la temperatura ambiente a una presión inferior a 1 bar.

También se divulgan cromo metálico o aleaciones que contienen cromo con un contenido de nitrógeno inferior a 10 ppm.

El cromo metálico de bajo contenido de nitrógeno y aleaciones que contienen cromo con un contenido de nitrógeno inferior a 5 ppm, se obtienen a través del uso de los procedimientos mencionados anteriormente de la presente invención.

### 30 **Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

Las realizaciones de la presente invención proporcionan procedimientos para la producción de cromo metálico con bajo contenido de nitrógeno o aleaciones que contienen cromo con bajo contenido de nitrógeno que comprenden 35 desgasificación al vacío de una mezcla de termita de óxidos metálicos y otros compuestos metálicos y polvos reductores metálicos, reducción de los óxidos o compuestos de esa mezcla en una atmósfera de bajo contenido de nitrógeno de presión reducida, dando como resultado así un producto metálico con menos de 5 ppm de nitrógeno en el peso producido.

40 Preferiblemente, la mezcla de termita comprende:

- a) óxidos de cromo u otros compuestos de cromo, tal como ácido crómico y similares, que pueden reducirse para producir el cromo metálico y aleaciones que contienen cromo con bajo contenido de nitrógeno;
- 45 b) al menos un agente reductor, tal como aluminio, silicio, magnesio y similares, preferiblemente en forma de polvo;
- c) al menos un potenciador de energía, tal como una sal, por ejemplo,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ , y similares, y/o un peróxido, tal como  $\text{CaO}_2$  y similares, para proporcionar temperaturas suficientemente elevadas dentro del elemento fundido como para asegurar una buena fusión y separación del metal y la escoria.

50 Los procedimientos de las realizaciones de la presente invención incluyen opcionalmente la reducción metalotérmica de óxidos de cromo u otros compuestos de cromo, tal como ácido crómico y similares, para producir el metal, o la reducción de los óxidos de cromo u otros compuestos de cromo junto con otros elementos, tales como níquel, hierro, cobalto, boro, carbono, silicio, aluminio, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, molibdeno, tungsteno, renio, cobre, y mezclas de los mismos en su forma metálica o como compuestos de los mismos con capacidad de 55 reducción metalotérmica.

Preferiblemente, el agente reductor de la mezcla propuesta puede ser aluminio, magnesio, silicio y similares; preferiblemente, se emplea aluminio en forma de polvo.

60 La reacción de la termita se realiza mediante la carga de la mezcla en un recipiente cerámico o metálico al vacío, preferiblemente revestido por un material refractario. El recipiente se coloca dentro de una cámara enfriada con agua y hermética al vacío, preferiblemente, una cámara metálica, unida a un sistema de vacío. El sistema de vacío eliminará el aire desde dentro del recipiente hasta que el sistema alcance una presión inferior a 1 mbar.

65 Después de lograr la condición de presión reducida inferior a 1 mbar para asegurar la eliminación de la atmósfera

que contiene nitrógeno, la presión dentro del sistema se puede aumentar mediante el uso de un gas no nitrogenado, tal como un gas inerte, por ejemplo, argón, u oxígeno y similares, a una presión de hasta 200 mbar para facilitar la eliminación de subproductos formados durante la reacción de termita. Una vez que se enciende la mezcla de termita, la presión se eleva con el desprendimiento de gases durante la reacción y, a medida que los productos de reacción se solidifican y se enfrían, el volumen de los gases formados como resultado de la reacción se contrae y la presión disminuye, pero se mantiene siempre por debajo de 1 bar. De esta manera, el procedimiento de reducción se finaliza a presión reducida durante un periodo de tiempo proporcional al peso de la carga, típicamente de unos pocos minutos. El procedimiento da como resultado la formación de cromo metálico o una aleación que contiene cromo que contiene menos de 5 ppm de nitrógeno. Esto es de gran importancia, dado que existe amplia evidencia de la gran dificultad que implica la eliminación de nitrógeno una vez que se encuentra presente en un metal de cromo o aleaciones que contienen cromo, incluso al recurrir a técnicas tal como el procedimiento mucho más costoso de fusión por haz de electrones.

Los productos obtenidos mediante los procedimientos descritos anteriormente se dejan solidificar y enfriar hasta aproximadamente temperatura ambiente en la misma atmósfera de presión reducida y bajo contenido de nitrógeno, para evitar la absorción de nitrógeno en estas etapas finales. Se considera crucial para obtener metales y aleaciones con bajo contenido de nitrógeno de las realizaciones de la presente invención que la totalidad del procedimiento, desde antes de la ignición, la ignición, la solidificación y el enfriamiento, se realice a presión reducida como se describe en el presente documento.

De acuerdo con los procedimientos de la invención, los metales o aleaciones resultantes producidos contendrán menos de aproximadamente 5 ppm de nitrógeno en peso. Más preferiblemente, los metales o aleaciones producidos contendrán menos de aproximadamente 2 ppm de nitrógeno en peso.

También se divulgan los productos obtenidos por los procedimientos descritos anteriormente además del cromo metálico con bajo contenido de nitrógeno en combinación con cualquier otro elemento, que puede utilizarse como materia prima para fabricar superaleaciones, acero inoxidable u otros aceros especiales obtenidos mediante cualquier otro procedimiento, cuyo contenido final de nitrógeno está por debajo de 5 ppm.

### 30 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se realizaron para establecer la eficacia de las realizaciones de la presente invención para obtener cromo y aleaciones de cromo con bajo contenido de nitrógeno.

En los siguientes ejemplos, se realizó una reacción de reducción aluminotérmica de la manera divulgada a continuación. La Tabla 1 resume la composición de los materiales cargados en el reactor:

Aleación objetivo	Ejemplo 1 Nb17-Cr68-Ni15		Ejemplo 2 Nb17-Cr68-Ni15	
	(g)	(%)	(g)	(%)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	267	10,6	795	10,6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1093	43,4	3249	43,3
Ni	165	6,5	490	6,5
KClO <sub>4</sub>	160	6,3	477	6,4
Al	571	22,6	1697	22,6
CaO	265	10,5	789	10,5
Total	2521	100,0	7497	100,0

En cada ejemplo, las materias primas se cargaron en una mezcladora de tambor giratorio y se homogeneizaron hasta que los reactantes estuvieran dispersos de forma uniforme a través de la totalidad de la carga.

El sistema de cámara de vacío se dividió en un recipiente de vacío interior y una cámara circundante exterior. El recipiente de cámara de vacío interior se protegió con un revestimiento refractario para evitar sobrecalentamiento y para sostener el recipiente del reactor. La cámara exterior estaba hecha de acero y tenía un conducto de agua en espiral alrededor de esta en una relación de intercambio de calor para enfriarla y evitar que sobrecalentara, así como los tres puertos integrales de la misma: a) una salida para la eliminación de la atmósfera interna; b) una entrada para permitir el llenado con un gas no nitrogenado; y c) una abertura para conectar el sistema eléctrico de ignición con un generador de energía.

El recipiente de reactor se colocó cuidadosamente dentro de la cámara circundante y después se cargó con la mezcla de reacción bajo la protección de un sistema de descarga para la eliminación de polvo.

5 Finalmente, el sistema eléctrico de ignición se conectó y la cámara al vacío se selló.

Se evacuó la atmósfera interna del sistema hasta 0,6 milibar (mbar) y después se rellenoó con argón hasta una presión de aproximadamente 200 mbar. Después, se encendió la mezcla con el encendedor eléctrico dentro de la cámara en la atmósfera de baja presión.

10

La reacción de reducción aluminotérmica llevó menos de 3 minutos y produjo 800 mbar como presión pico y 1200 °C como temperatura pico.

15 Finalmente, la aleación de cromo se retiró del recipiente de reacción después de la solidificación y el enfriamiento completos bajo la atmósfera inerte de baja presión. El contenido de nitrógeno en la aleación de cromo del Ejemplo 1 fue de 0,5 ppm y en el Ejemplo 2 fue de 0 ppm.

20 Por lo tanto, las realizaciones de la presente invención proporcionan procedimientos realizados en recipientes cerámicos o metálicos al vacío con un revestimiento refractario, por ejemplo, cerámica, colocados en una cámara enfriada con agua y hermética al vacío, en la que la presión inicial se reduce al vacío hasta una presión menor de aproximadamente 1 mbar. Con esta configuración del equipamiento, la temperatura extremadamente elevada generada por el calor liberado por la reacción de la termita no es un factor limitante para su viabilidad, ni tampoco lo es la cantidad de calor transportada por los gases y vapores generados en estos procedimientos.

25 Los procedimientos de las realizaciones de la presente invención logran contenidos de nitrógeno extremadamente bajos debido al hecho de que los procedimientos se realizan completamente en un entorno de presión reducida, es decir, por debajo de 1 bar, lo que incluye todas las fases de pre-ignición, ignición, solidificación y enfriamiento.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimientos para producir cromo metálico o aleaciones que contienen cromo con un contenido de nitrógeno inferior a 5 ppm que comprenden:
- 5
- i) desgasificar al vacío una mezcla de termita que comprende compuestos de cromo y agentes reductores metálicos, contenida en un recipiente de vacío capaz de resistir una reacción de termita, hasta una presión inicial inferior a 1 mbar, después aumentar la presión dentro del recipiente de vacío hasta 200 mbar mediante la introducción de un gas inerte no nitrogenado;
- 10
- ii) encender la mezcla de termita para realizar la reducción de los compuestos de cromo dentro de dicho recipiente a presión reducida;
  - iii) solidificar los productos de reacción a presión reducida; y
  - iv) enfriar los productos de reacción a aproximadamente temperatura ambiente a presión reducida,
- 15
- donde las etapas ii) a iv) se realizan a una presión por debajo de 1 bar.
2. Procedimientos de acuerdo con la reivindicación 1, donde recipiente de vacío es un recipiente cerámico o metálico recubierto con material refractario.
- 20
3. Procedimientos de acuerdo con la reivindicación 2, donde el recipiente de vacío se coloca dentro de una cámara enfriada con agua y hermética al vacío durante la totalidad de la reacción de reducción.
4. Procedimientos de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agente reductor es aluminio.
- 25
5. Procedimientos de acuerdo con la reivindicación 4, donde el agente reductor de aluminio está en forma de polvo.
6. Procedimientos de acuerdo con la reivindicación 1, donde la mezcla de termita comprende además al menos un potenciador de energía.
- 30
7. Procedimientos de acuerdo con la reivindicación 1, donde la mezcla de termita contiene adicionalmente un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, hierro, cobalto, boro, carbono, silicio, aluminio, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, molibdeno, tungsteno, renio, cobre y mezclas de los mismos en su forma metálica o como compuestos de los mismos con capacidad de reducción metalotérmica.

35

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden 5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

**Documentos de patentes citados en la descripción**

- US 4331475 A **Bibliografía no perteneciente a patente mencionada en la descripción**
- 10
- **XIE et al.** *Materials Science Forum*, 2007, vol. 539-543, 262-269