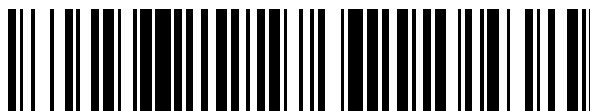


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 656**

51 Int. Cl.:

C22B 9/04 (2006.01)

C22B 34/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2015 PCT/IB2015/002636**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16110740**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2015 E 15864319 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3215646**

54 Título: **Procedimientos para la producción de aleaciones basadas en níquel que contienen cromo y cromo más niobio de bajo contenido de nitrógeno y esencialmente libres de nitruro**

30 Prioridad:

05.11.2014 US 201414533843

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

01.04.2020

73 Titular/es:

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (100.0%)

**Córrego Da Mata, s/n (Caixa Postal 08)
38183-903 Araxá, Minas Gerais, BR**

72 Inventor/es:

SERNIK, KLEBER, A.

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 751 656 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 la producción de aleaciones basadas en níquel que contienen cromo y cromo más niobio de bajo contenido de nitrógeno y esencialmente libres de nitruro

5

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente estadounidense n.º 14/533.843 presentada el 5 de noviembre de 2014.

10

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

15 La presente invención se refiere a procedimientos para la producción de aleaciones basadas en níquel que contienen cromo y cromo más niobio de bajo contenido de nitrógeno y esencialmente libres de nitruro y las aleaciones basadas en cromo y níquel resultantes.

2. Descripción de la técnica relacionada

20

La vida útil de las piezas de metal giratorias en los motores de aeronaves se determina, de manera típica, mediante el agrietamiento por fatiga. En este proceso, las grietas se inician 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. Eso, a su vez, limita el número de ciclos que la pieza soportará durante su duración de servicio.

25

Las técnicas de producción por fundición limpia desarrolladas para las superaleaciones han dado lugar a la eliminación sustancial de inclusiones de óxido en tales aleaciones hasta el punto de que, hoy en día, las grietas por fatiga se originan principalmente en características estructurales, por ejemplo, en los límites de grano o grupos de precipitados primarios, tales como carburos y nitruros.

30

Se ha hallado 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 se incorporan en el presente documento a modo de referencia), que es una de las principales aleaciones utilizadas en la producción de piezas giratorias de motores de aeronaves y en equipos de perforación y producción de petróleo y gas, son TiN (nitruro de titanio) puro y que la precipitación de Nb-TiC (carburo de niobio-titanio) primario se produce mediante la nucleación heterogénea sobre la superficie de las partículas de TiN, aumentando de este modo el tamaño de las partículas del precipitado. El tamaño de partícula se puede disminuir mediante dos medios: ya sea mediante la reducción del contenido de carbono tanto como sea posible o mediante la reducción del contenido de nitrógeno.

35

40 Muchas especificaciones comerciales de las superaleaciones, el acero inoxidable y otros aceros especiales establecen un contenido mínimo de carbono, normalmente con el fin de prevenir el deslizamiento del límite de grano a la temperatura de servicio. Como consecuencia, el único medio práctico para disminuir el tamaño de partícula en su composición es reducir el contenido de nitrógeno en el material de la manera más amplia posible. De esa manera, en la medida en que los nitruros precipitan primero, la retirada del nitrógeno sustituye la importancia de la retirada del carbono.

45

Sin embargo, una vez que se suprime la precipitación de nitruros, el contenido de carbono del líquido a granel también se puede disminuir, debido al hecho de que no se consumirá carbono por la precipitación alrededor de las partículas de nitruro. Esto conducirá a una mejora en las diferencias eventuales de las densidades entre el líquido interdendrítico en el frente de solidificación y el líquido a granel. Como consecuencia, se puede obtener un menor grado de segregación, lo que facilita la producción de lingotes más grandes que los patrones actuales de la industria, al tiempo que se siguen cumpliendo todas las propiedades y los criterios de rendimiento esperados en el uso.

50

Además, el desarrollo de este tipo de material proporciona ventajas sustanciales en la producción de superaleaciones basadas en níquel monocristalino. Uno de los principales problemas con esa tecnología es evitar el efecto nocivo de la precipitación de nitruros de titanio, dado que esas partículas se convierten en núcleos heterogéneos para las dendritas que actúan como frentes de solidificación adicionales. Eso crearía límites, previniendo de este modo que la colada tenga una estructura homogénea. En Solidification and Precipitation in IN718, A. Mitchell y T. Wang, Superalloys 718. 625.706 and Various Derivations, Editado por E.A. Loria, TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), 2001, se indica que si se pudiera obtener una carga de alimentación libre de nitruro, esta permitiría duplicar la velocidad de solidificación con respecto a la velocidad de solidificación usada para producir la misma pieza con material convencional.

60

El documento GB 2 204 595 A describe un procedimiento de refinación de metales mediante la fundición de níquel, cobalto o hierro con constituyentes de metales de aleación, teniendo los ingredientes de partida un contenido de

65

carbono relativamente alto para la fundición a fondo inicial, a fin de reducir a fondo inicialmente los niveles de contaminación por oxígeno y nitrógeno hasta límites muy bajos y evitar la formación de chatarra, y la adición, posteriormente, de oxígeno de manera controlada al metal en estado fundido para reducir el nivel de carbono hasta un nivel bajo, evitando al mismo tiempo la formación de óxidos de metales difíciles de retirar y de punto de fusión muy alto, que, de otro modo, podrían acumularse sobre la pared refractaria del crisol en forma de chatarra en los procedimientos convencionales.

Xie y col. (2007) Materials Science Forum, Vol. 539-543, páginas 262-269, describen estudios sobre la superaleación de tipo 718 de Inconel y resumen diversos métodos para la mejora de las aleaciones y la modificación de las aleaciones.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona procedimientos para la fabricación de aleaciones que contienen menos de 10 ppm de nitrógeno, aleaciones en las que se puede eliminar de manera esencial la precipitación de nitruros durante su solidificación. Este resultado se obtiene mediante el procedimiento de fundición de dos etapas de la presente invención, tal como se define en la reivindicación 1.

En la primera etapa, los elementos o compuestos o las aleaciones de tales elementos que no disuelven cantidades apreciables de nitrógeno, por ejemplo, cobalto, níquel, hierro, molibdeno, tungsteno, cobre, renio, cobalto y níquel, hierro y molibdeno, hierro y cobalto, hierro y tungsteno, hierro y níquel y similares, se cargan en un crisol refractario dentro de un horno de inducción al vacío y se funden en el mismo. Después de completar la fundición, se efectúa una nucleación de burbujas heterogénea enérgica y controlada o una ebullición de carbono con el fin de retirar la mayor parte del nitrógeno residual transportado a la masa fundida mediante esos elementos o compuestos. La ebullición de carbono se inicia mediante la adición de carbono de manera controlada a la masa fundida para minimizar la absorción de carbono, lo que podría conducir a la formación de carburo en el metal sólido. La acción de ebullición promueve el enjuague o lavado del líquido en estado fundido a través de la agitación, lo que da como resultado la difusión de nitrógeno a la interfaz de gas/líquido y la absorción del nitrógeno en las burbujas que se elevan a la superficie de la masa fundida y se retiran a la presión reducida mantenida dentro del horno. A fin de ilustrar la ebullición de carbono y su eficacia en la retirada de nitrógeno, una composición típica de la aleación 718 contiene hierro, níquel y molibdeno, que, en conjunto, normalmente comprenden aproximadamente el 76 % en peso de la aleación y que, en conjunto, aportan aproximadamente 20 ppm de nitrógeno a la carga. En consecuencia, esto añadiría aproximadamente 15 ppm de nitrógeno a la composición de aleación final. Sin embargo, mediante el empleo de la técnica de ebullición de carbono, las 15 ppm de nitrógeno se pueden reducir hasta un intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 2 ppm de nitrógeno en la composición de aleación final.

A medida que se agota el oxígeno en el sistema, la ebullición de carbono disminuye y, finalmente, se completa. Una vez que se completa la ebullición de carbono, los elementos o compuestos restantes necesarios para la fabricación de superaleaciones, aceros inoxidable y otros aceros especiales, por ejemplo, cromo y niobio, titanio, materias primas de aluminio y similares se pueden añadir a la masa fundida. Considerando que estos elementos o compuestos de los mismos, en especial, cromo y niobio, disuelven grandes cantidades de nitrógeno, típicamente entre aproximadamente 150 y 200 ppm, las materias primas disponibles actualmente son totalmente inadecuadas para la obtención de superaleaciones basadas en níquel que contienen cromo de bajo contenido de nitrógeno, dado que la suma del contenido de cromo y niobio en las especificaciones típicas de aleación basada en níquel es de aproximadamente el 15 % y, en general, de aproximadamente el 24 % para la aleación 718, en particular. Por lo tanto, las materias primas que contienen cromo y niobio se deben producir de manera que no permitan que el nitrógeno presente en la atmósfera contamine la fase de metal durante la fabricación porque, una vez que se absorbe el nitrógeno, será extremadamente difícil y costoso retirarlo. El objetivo de la obtención de una aleación basada en níquel que contiene cromo o cromo más niobio de bajo contenido de nitrógeno, es decir, un contenido de nitrógeno de menos de 10 ppm, y esencialmente libre de nitruro se puede lograr, sin embargo, mediante la adición de cromo y niobio como aleación madre de bajo contenido de nitrógeno obtenida mediante una reacción metalotérmica realizada a presión reducida, en la que el aire se retira en primer lugar mediante un sistema de evacuación, la mezcla se recuece y la reducción, la solidificación y el enfriamiento del material se efectúan a presión reducida, lo que da como resultado una aleación madre de cromo-niobio que contiene menos de 10 ppm de nitrógeno.

La fundición por haz de electrones es un procedimiento bien conocido para la producción de aleaciones basadas en níquel de bajo contenido de nitrógeno; sin embargo, este es muy costoso y extremadamente lento en comparación con el horno de fundición por inducción al vacío del estado de la técnica cuya productividad es al menos un orden de magnitud mayor. Por ejemplo, la productividad del procedimiento de fundición por haz de electrones es de aproximadamente 100 kilogramos por hora; mientras que la productividad de un horno de fundición por inducción al vacío es de aproximadamente 3 a 5 toneladas métricas por hora.

La presente invención permite una producción fiable de aleaciones basadas en níquel que contienen cromo y cromo más niobio de bajo contenido de nitrógeno, es decir, un contenido de nitrógeno de menos de 10 ppm, y

esencialmente libres de nitruro mediante una vía de fundición por inducción al vacío.

- Los procedimientos de la presente invención comprenden, en primer lugar, la carga de elementos o compuestos de tales elementos con baja solubilidad en nitrógeno en un horno de fundición por inducción al vacío y la fundición de la carga en el mismo. Después de completarse la fundición a fondo de la carga, se introduce una fuente de carbono en la masa fundida creando una ebullición energética durante la que el nitrógeno disuelto en el metal líquido se absorbe en las burbujas de óxido de carbono (CO/CO₂) formadas con la ebullición y extraídas de la masa fundida mediante la acción de enjuague o lavado efectuada mediante las burbujas que se elevan. Esta primera secuencia del procedimiento es necesaria para la obtención de productos intermedios de bajo contenido de nitrógeno, es decir, productos con menos de 10 ppm de nitrógeno; sin embargo, la primera secuencia en sí misma es insuficiente para garantizar la obtención de un producto esencialmente libre de nitruro. Por consiguiente, después de que se agote el oxígeno en el sistema (tanto el nitrógeno como el oxígeno se absorben mediante las burbujas) y disminuya la acción de ebullición, los materiales con alta solubilidad en nitrógeno, por ejemplo, el cromo y el niobio, se pueden cargar en la masa fundida. Con el fin de obtener una aleación esencialmente libre de nitruro, las materias primas que contienen cromo y niobio se producen, en primer lugar, como una aleación madre mediante la reducción de sus óxidos u otros compuestos reducibles en un procedimiento realizado completamente a presión reducida que comprende el recocido por reacción metalotérmica, la solidificación y el enfriamiento hasta una temperatura lo suficientemente baja para una manipulación segura, todo a presión reducida.
- También se describen superaleaciones basadas en níquel que contienen cromo, tales como las aleaciones 718, 625, 925, 600, 720 y similares, obtenidas a partir de aleaciones madre que contienen cromo metálico o cromo de bajo contenido de nitrógeno producidas a presión reducida y con el procedimiento de ebullición de carbono descrito anteriormente, conteniendo dichas superaleaciones basadas en níquel un contenido de cromo que tiene un contenido de nitrógeno por debajo de 10 ppm. También se describen aceros inoxidables producidos mediante el mismo procedimiento con un contenido de nitrógeno por debajo de 10 ppm. Mediante el empleo de la secuencia de dos etapas descrita anteriormente, estos materiales se pueden producir, de manera fiable, esencialmente libres de nitruros.

Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1 es una fotomicrografía de una parte de la muestra en sección transversal obtenida en el Ejemplo 1 con un aumento de 100x;
 la Figura 2 es una fotomicrografía de una parte de la muestra en sección transversal obtenida en el Ejemplo 1 con un aumento de 250x;
 la Figura 3 es una fotomicrografía de una parte de la muestra en sección transversal obtenida en el Ejemplo 1 con un aumento de 500x;
 la Figura 4 es una fotomicrografía de una parte de la muestra en sección transversal obtenida en el Ejemplo 1 con un aumento de 3.000x en donde las partículas de color blanco son carburos (Nb,Ti)C; y
 la Figura 5 es el espectro resultante del análisis espectral efectuado mediante el microscopio electrónico de barrido equipado con EDS en el Ejemplo 1.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- Las realizaciones de la presente invención proporcionan procedimientos para la producción de superaleaciones basadas en níquel esencialmente libres de nitruro y aceros inoxidables que contienen menos de 10 ppm de nitrógeno mediante la carga de elementos o compuestos de los mismos con baja solubilidad en nitrógeno en un horno de fundición por inducción al vacío y la fundición de la carga en el mismo; la realización de una fuerte acción de ebullición de carbono en el metal líquido después de la fundición a fondo completa de la carga; la adición de metales con alta solubilidad en nitrógeno a medida que la ebullición disminuye; habiéndose producido, en primer lugar, dichos metales con alta solubilidad en nitrógeno mediante la reducción de sus óxidos u otros compuestos reducibles a presión reducida, que comprende el recocido por reacción, la reducción metalotérmica, la solidificación y el enfriamiento hasta una temperatura lo suficientemente baja para una manipulación segura, todo a presión reducida.
- Inicialmente, los elementos o compuestos con baja afinidad con el nitrógeno se cargan en un crisol refractario del horno de fundición por inducción rodeado por una cubierta metálica hermética al vacío cuya tapa está adaptada para asentarse sobre la base del mismo comprimiendo un anillo de sellado flexible entre los mismos. La cubierta está conectada a un puerto de evacuación vinculado a un sistema de bomba de vacío que puede iniciar la retirada de la atmósfera de su interior tan pronto como se cierre el equipo. Cuando la presión es por debajo de 10 Pa (0,1 mbar), la alimentación se enciende para calentar y fundir a fondo la carga a la presión reducida.

- Después de que la carga se funda y la temperatura de la masa fundida esté por encima de aproximadamente 1.400 °C, una fuente de carbono, ya sea en forma de partículas o en forma de barra, tubo, cilindro o similares, se introduce de manera controlada en la carga en estado fundido a través del sistema de carga del horno. Cuando el carbono entra en contacto con la carga en estado fundido, se produce una reacción entre el oxígeno disuelto en la

carga en estado fundido y el carbono añadido. El carbono se añade de manera gradual y de forma controlada hasta que la ebullición disminuye de manera natural debido a la eliminación del oxígeno disuelto del líquido en estado fundido.

- 5 En el proceso de formación y desprendimiento de burbujas, el nitrógeno y el oxígeno quedan atrapados en las burbujas. Estas burbujas se elevan a la superficie del líquido en estado fundido y se retiran de la masa fundida a la presión reducida en el sistema. La temperatura se mantiene lo más constante posible dado que esta puede influir en la retirada de nitrógeno al interferir con el proceso de desorción de nitrógeno.
- 10 Después de que se extinga la ebullición, la carga de las materias primas restantes, es decir, la aleación madre de cromo-niobio de bajo contenido de nitrógeno producida mediante el procedimiento descrito en la solicitud estadounidense en trámite con la presente con n.º de serie 14/533.741, presentada de manera simultánea con la presente el 5 de noviembre de 2014, se comienza sin retardo. El procedimiento comprende las etapas de: (i) desgasificar al vacío una mezcla de termita que comprende compuestos de metal y polvos reductores metálicos contenidos dentro de un recipiente al vacío, (ii) recocer la mezcla de termita para efectuar la reducción de los compuestos de metal dentro del recipiente a presión reducida, es decir, por debajo de 0,1 MPa (1 bar); y (iii) realizar la reacción de reducción completa en dicho recipiente a presión reducida, incluyendo la solidificación y el enfriamiento, a fin de producir una aleación madre final con un contenido de nitrógeno por debajo de 10 ppm.
- 15
- 20 Preferentemente, la mezcla de termita comprende:
- a) óxidos de cromo u otros compuestos de cromo, tales como ácido crómico y similares, que se pueden reducir para producir aleaciones que contienen cromo de bajo contenido de nitrógeno y cromo metálico;
 - b) al menos un agente reductor, tal como aluminio, silicio, magnesio y similares, preferentemente en forma en polvo;
 - c) al menos un reforzador de energía, tal como una sal, por ejemplo, NaClO_3 , KClO_4 , KClO_3 y similares, y/o un peróxido, tal como CaO_2 y similares, para proporcionar temperaturas suficientemente altas dentro de la masa fundida para garantizar una buena fusión y separación del metal y la escoria.
- 25
- 30 El procedimiento incluye, opcionalmente, la reducción metalotérmica de óxidos de cromo u otros compuestos de cromo, tales como el ácido crómico y similares, para producir el metal o la reducción de 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 capaces de una reducción metalotérmica.
- 35
- Preferentemente, el agente reductor de la mezcla propuesta puede ser aluminio, magnesio, silicio y similares; preferentemente, el aluminio se emplea en forma de polvo.
- 40 La reacción de termita se lleva a cabo mediante la carga de la mezcla en un recipiente al vacío de cerámica o metálico, preferentemente revestido con material refractario. El recipiente se coloca dentro de una cámara enfriada con agua hermética al vacío, preferentemente una cámara metálica, vinculada a un sistema de vacío. El sistema de vacío retirará el aire de dentro del recipiente hasta que el sistema alcance una presión preferentemente inferior a 100 Pa (1 mbar).
- 45 Después de alcanzar la condición de presión reducida, preferentemente inferior a 100 Pa (1 mbar), para garantizar la retirada de la atmósfera que contiene nitrógeno, la presión dentro del sistema se puede elevar usando un gas no nitrogenado, tal como un gas inerte, por ejemplo, argón u oxígeno y similares, hasta una presión de hasta aproximadamente 20.000 Pa (200 mbar), para facilitar la retirada de los subproductos formados durante la reacción de termita. Una vez que se recuece la mezcla de termita, la presión aumenta con el desprendimiento de los gases formados durante la reacción y, a medida que los productos de reacción se solidifican y enfrían, el volumen de los gases formados como resultado de la reacción se contrae y la presión disminuye, pero siempre es por debajo de 100 Pa (1 mbar). De esta manera, el procedimiento de reducción se completa a presión reducida durante un período de tiempo proporcional al peso de la carga, típicamente de unos minutos. El procedimiento da como resultado la formación de cromo metálico o una aleación maestra que contiene cromo que contiene por debajo de 10 ppm de nitrógeno. Esto es lo más importante, dado que existe una amplia evidencia de la notable dificultad para retirar el nitrógeno una vez que está presente en las aleaciones que contienen cromo o metal de cromo, incluso al recurrir a técnicas, tales como el procedimiento de fundición por haz de electrones mucho más costoso.
- 50
- 55
- 60 La masa fundida resultante obtenida mediante el procedimiento de dos etapas descrito anteriormente se puede solidificar y enfriar a fondo hasta a una temperatura lo suficientemente baja como para permitir una manipulación segura a la misma atmósfera de presión reducida para evitar la absorción de nitrógeno en estas fases finales. En el logro de las aleaciones y metales de bajo contenido de nitrógeno de las realizaciones de la presente invención, se considera crítico que el procedimiento completo del recocido previo, el recocido, la solidificación y el enfriamiento se realice a presión reducida, tal como se describe en el presente documento.
- 65

Preferentemente, los metales o las aleaciones madre producidas contendrán menos de aproximadamente 5 ppm de nitrógeno en peso. Lo más preferentemente, los metales o las aleaciones madre producidas contendrán menos de aproximadamente 2 ppm de nitrógeno en peso y, lo más preferentemente, 0 ppm de nitrógeno.

- 5 Una vez que se efectúa la carga de la aleación madre, la temperatura y la presión se ajustan hasta el valor de extracción deseado, cualquier elemento secundario y fácilmente vaporizable, por ejemplo, magnesio y similares, se puede añadir después, si es necesario o se desea, y la aleación de líquido en estado fundido resultante en el crisol se puede extraer después en una artesa de colada o canal y transportar a un molde metálico o se puede extraer directamente en el molde metálico, dependiendo de la configuración del horno.
- 10 Como alternativa, el líquido en estado fundido se puede extraer al final de la ebullición de carbono y dejar que se solidifique y se enfríe a fondo en un molde metálico, tras lo que este se cargará de nuevo en el mismo tipo de horno, fundirá y recalientará hasta aproximadamente la misma temperatura a la que estaba cuando se extrajo previamente. Una vez recalentado hasta la fase de líquido en estado fundido, el procedimiento se puede realizar de la manera
- 15 descrita anteriormente, cargando las materias primas restantes, es decir, la aleación madre de cromo y/o cromo-niobio de bajo contenido de nitrógeno, en el líquido en estado fundido, ajustando la temperatura y la presión hasta los valores de extracción deseados, añadiendo cualquier elemento secundario, en general, los elementos fácilmente vaporizables, tal como se desee, y extrayendo en un molde metálico, ya sea directamente o a través de una artesa de colada o canal. En cualquier caso, una vez en el molde, el líquido metálico se deja solidificar y enfriar a fondo
- 20 hasta una temperatura lo suficientemente baja para una manipulación segura, a presión reducida, es decir, por debajo de 100 Pa (1 mbar).

Ejemplos

- 25 Los siguientes ejemplos se realizaron para establecer la eficacia de las realizaciones de la presente invención en la obtención de aleaciones basadas en níquel que contienen cromo y cromo más niobio de bajo contenido de nitrógeno, es decir, un contenido de nitrógeno de por debajo de 10 ppm, y esencialmente libres de nítruro.

Ejemplo 1

- 30 Una carga original que consiste en elementos de baja solubilidad en nitrógeno: se cargaron 38,70 kg de níquel, 13,5 kg de hierro y 2,30 kg de molibdeno en un crisol de óxido de aluminio/óxido de magnesio situado dentro de un horno de fundición por inducción al vacío. La presión dentro del sistema se evacuó hasta por debajo de 10 Pa (0,1 mbar) y la alimentación se encendió. Después de que se fundiera por completo la carga, la temperatura se elevó
- 35 hasta 1.450 °C. Se inició una ebullición de carbono mediante la adición de 20 gramos de grafito puro al metal en estado fundido. Después de que disminuyera la ebullición, la temperatura de la carga en estado fundido se elevó hasta 1.534 °C y se extrajo en un molde en donde esta se dejó solidificar y enfriar hasta que se pudo manipular con seguridad.
- 40 Por separado, se mezclaron óxido de cromo, polvo de aluminio, junto con $KClO_4$ dentro de un recipiente al vacío para formar una mezcla de termita. La mezcla de termita se desgasificó al vacío hasta que el sistema alcanzó una presión por debajo de 100 Pa (1 mbar). La presión dentro del sistema se elevó, a continuación, hasta 20.000 Pa (200 mbar) mediante la introducción de argón. A continuación, se recoció la mezcla de termita y se dejó que la reacción de reducción resultante continuara durante varios minutos formando cromo metálico, que se dejó solidificar
- 45 y enfriar a la misma presión reducida hasta que la mezcla resultante fue segura de manipular. El metal de cromo resultante contenía menos de 10 ppm de nitrógeno.

- De la misma manera, se preparó una aleación madre de cromo y niobio mediante el mezclado de óxido de cromo, óxido de niobio, polvo de aluminio y $KClO_4$ en un recipiente al vacío, tal como anteriormente, para formar una mezcla
- 50 de termita. La mezcla de termita se recoció, solidificó y enfrió a presión reducida para obtener una aleación de cromo y niobio que tenía menos de 10 ppm de nitrógeno.

- A continuación, se cargaron 41,4 kg de la carga original en un crisol de óxido de aluminio/óxido de magnesio en un horno de inducción al vacío. A continuación, se evacuó el sistema a una presión por debajo de 10 Pa (0,1 mbar) y se
- 55 encendió la alimentación. Después de completarse la fundición a fondo, se añadieron a la masa fundida 9,8 kg del cromo de bajo contenido de nitrógeno y 4,8 kg de la aleación de cromo y niobio de bajo contenido de nitrógeno, producidos tal como se ha descrito anteriormente. Después de completarse la fundición de los materiales de bajo contenido de nitrógeno añadidos, la temperatura se elevó hasta 1.510 °C y se añadieron 0,56 kg de titanio a la masa fundida. A continuación, se añadieron 0,40 kg de aleación de níquel y magnesio (Mg al 15 %) para la fundición y,
- 60 después de completarse la fundición, la temperatura de la masa fundida se ajustó hasta la diana de extracción de 1.460 °C y la masa fundida se extrajo en un molde de lingotes. Se permitió que el lingote se solidificara y enfriara hasta que este fuera seguro de manipular. Posteriormente, el lingote se refundió en un horno de refundición por arco al vacío, se dejó homogeneizar y, a continuación, se forjó en una barra de 7,62 x 7,62 cm (3 x 3 pulgadas). Una vez que la barra era segura de manipular, se tomó una muestra de sección transversal de 300 mm del fondo de la barra,
- 65 se pulió y se colocó dentro de un microscopio electrónico de barrido (Zeiss, Modelo LEO Gemini 1550) equipado con

un espectrómetro de dispersión de energía, lo que dio como resultado el espectro que se muestra en la Figura 5, que establece claramente que la superaleación obtenida de acuerdo con este Ejemplo está esencialmente libre de nitruro (1,1 ppm de N₂ (promedio de 3 muestras)).

5 Ejemplo 2

De la misma manera que se expone en el Ejemplo 1, se cargó una carga original que consistía en 38,7 kg de níquel, 13,5 kg de hierro y 2,30 kg de molibdeno en un crisol de óxido de aluminio/óxido de magnesio situado dentro de un horno de fundición por inducción al vacío. La presión dentro del sistema se evacuó hasta una presión por debajo de 10 Pa (0,1 mbar) y, a continuación, la alimentación se encendió. Después de completarse la fundición a fondo, la temperatura se elevó hasta 1.460 °C. Se inició una ebullición de carbono mediante la adición de 20 gramos de grafito puro a la mezcla de metal en estado fundido. Después de que disminuyera la ebullición, la temperatura de la carga en estado fundido se elevó hasta 1.495 °C y se extrajo en un molde en donde esta se dejó solidificar y enfriar hasta que se pudo manipular con seguridad.

Por separado, se mezclaron óxido de cromo, polvo de aluminio y KClO₄ dentro de un recipiente al vacío, tal como se describe en el presente documento, para formar una mezcla de termita. La mezcla de termita se desgasificó al vacío hasta que el sistema alcanzó una presión por debajo de 100 Pa (1 mbar), a continuación, se elevó la presión del sistema entre 10.000-20.000 Pa (100-200 mbar) mediante la introducción de argón. La mezcla de termita se recoció y la reacción de reducción resultante se dejó continuar durante varios minutos formando cromo metálico, que se dejó solidificar y enfriar hasta que el metal resultante fue seguro de manipular. El metal de cromo resultante contenía menos de 10 ppm de nitrógeno.

De la misma manera, se preparó una aleación madre de cromo y niobio mediante el mezclado de óxido de cromo, óxido de niobio, polvo de aluminio y KClO₄ en un recipiente al vacío, tal como anteriormente, para formar una mezcla de termita. La mezcla de termita se recoció, solidificó y enfrió a presión reducida para obtener una aleación de cromo y niobio que tenía menos de 10 ppm de nitrógeno.

Se cargaron 40,3 kg de la carga original junto con 0,40 kg de níquel y 0,30 kg de hierro en un crisol de óxido de aluminio/óxido de magnesio en un horno de fundición por inducción al vacío. El sistema se evacuó hasta una presión por debajo de 10 Pa (0,1 mbar) y la alimentación se encendió. Después de completarse la fundición a fondo, se añadieron a la masa fundida 9,7 kg del cromo de bajo contenido de nitrógeno y 4,5 kg de la aleación de cromo y niobio de bajo contenido de nitrógeno, producidos tal como se ha descrito anteriormente. Después de completarse la fundición de los materiales de bajo contenido de nitrógeno añadidos, la temperatura se elevó hasta 1.460 °C y se añadieron 0,57 kg de titanio y 0,10 kg de aluminio a la masa fundida. A continuación, se añadieron 0,40 kg de níquel y magnesio (Mg al 15 %) a la masa fundida y, después de completarse la fundición de todos los materiales añadidos, la temperatura de la masa fundida se ajustó hasta la diana de extracción de 1.460 °C y la masa fundida se extrajo en un molde de lingotes, se dejó solidificar y enfriar hasta que era segura de manipular. Posteriormente, el lingote se refundió en un horno de refundición por arco al vacío, se dejó homogeneizar en un horno de recalentamiento y, a continuación, se forjó en una barra de 7,62 x 7,62 cm (3 x 3 pulgadas). Tal como en el Ejemplo 1, se tomaron muestras de la barra, se pulieron y analizaron con el mismo microscopio electrónico de barrido equipado con un espectrómetro de dispersión de energía, tal como se emplea en el Ejemplo 1. Se halló que la muestra contenía 0,8 ppm de nitrógeno (promedio de dos muestras). Dado que el límite de solubilidad del nitruro de titanio en la aleación 718 es de 5 ppm, se concluye que la superaleación producida en este Ejemplo está esencialmente libre de nitruro.

REIVINDICACIONES

1. Procedimientos para la producción de aleaciones basadas en níquel que contienen cromo o cromo más niobio esencialmente libres de nitruro que contienen nitrógeno por debajo de 10 ppm, que comprenden:
- 5
- a) cargar elementos o compuestos de elementos que no disuelven cantidades apreciables de nitrógeno en estado fundido en un crisol refractario dentro de un horno de inducción al vacío y fundir dichos elementos o compuestos en el mismo a presión reducida;
 - 10 b) efectuar una nucleación de burbujas basada en carbono heterogénea de manera controlada, efectuando de este modo la eliminación sustancial de nitrógeno y oxígeno de la masa fundida;
 - c) tras el cese de la formación de burbujas, añadir cromo de bajo contenido de nitrógeno o una aleación madre que contiene cromo de bajo contenido de nitrógeno con un contenido de nitrógeno de por debajo de 10 ppm a la masa fundida, habiéndose preparado dicho cromo o aleación que contiene cromo:
 - 15
 - i) desgasificando al vacío una mezcla de termita que comprende compuestos de cromo y agentes reductores metálicos, contenida dentro de un recipiente al vacío capaz de soportar una reacción de termita, hasta una presión inicial de menos de 1 mbar;
 - ii) recociendo la mezcla de termita para efectuar la reducción de los compuestos de cromo dentro de dicho recipiente a presión reducida;
 - 20 iii) solidificando los productos de reacción a presión reducida; y
 - iv) enfriando los productos de reacción hasta aproximadamente temperatura ambiente a presión reducida, donde las Etapas ii) a iv) se realizan a una presión por debajo de 1 bar;
 - 25 d) fundir y distribuir por toda la masa fundida dicho cromo o aleación maestra que contiene cromo añadidos;
 - e) llevar la masa fundida combinada resultante hasta una temperatura y presión circundante que permitan la extracción; y
 - f) extraer la masa fundida resultante, directa o indirectamente, en un molde metálico y dejar que la masa fundida solidifique y se enfríe a presión reducida.
- 30 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agente reductor empleado en el procedimiento al que se sometieron previamente el cromo o las aleaciones que contienen cromo es aluminio.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la mezcla de termita empleada en el procedimiento al que se sometieron previamente el cromo o las aleaciones que contienen cromo comprende además al menos un reforzador de energía.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la mezcla de termita contiene además 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 mezcla/s de los mismos en su forma metálica o como compuestos de los mismos capaces de una reducción metalotérmica.
- 40 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde, después de la desgasificación al vacío y antes del recocido, la presión dentro del recipiente al vacío se aumenta hasta 200 mbar mediante la introducción de un gas no nitrogenado.
- 45 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde las aleaciones basadas en níquel que contienen cromo o cromo más niobio producidas contienen menos de 5 ppm de nitrógeno.

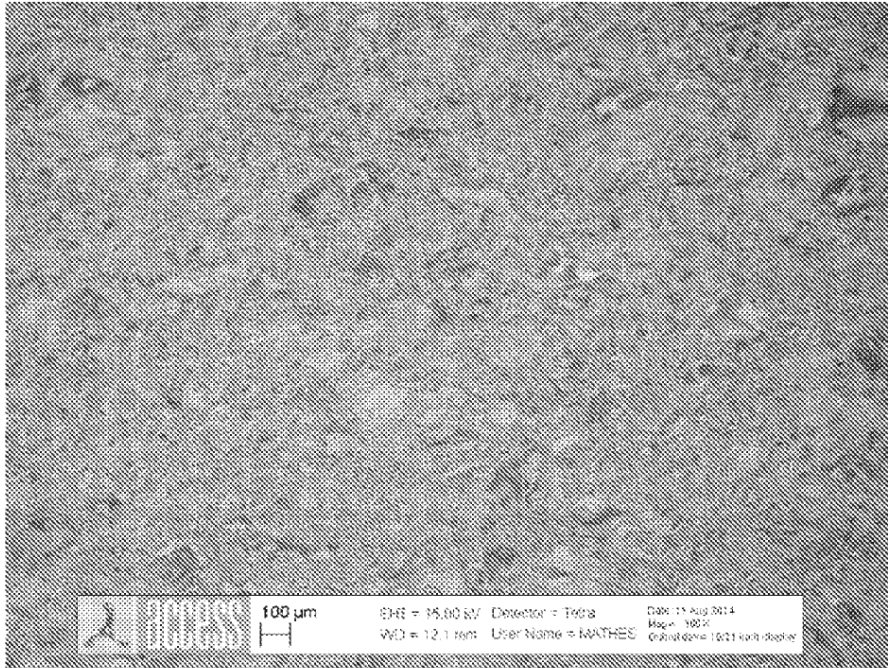


Fig. 1

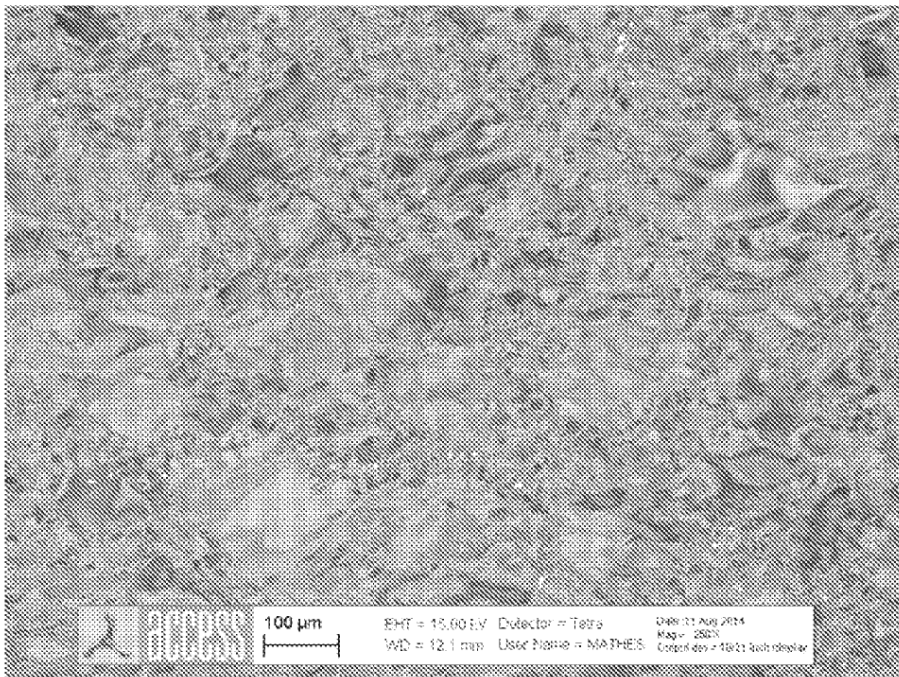


Fig. 2

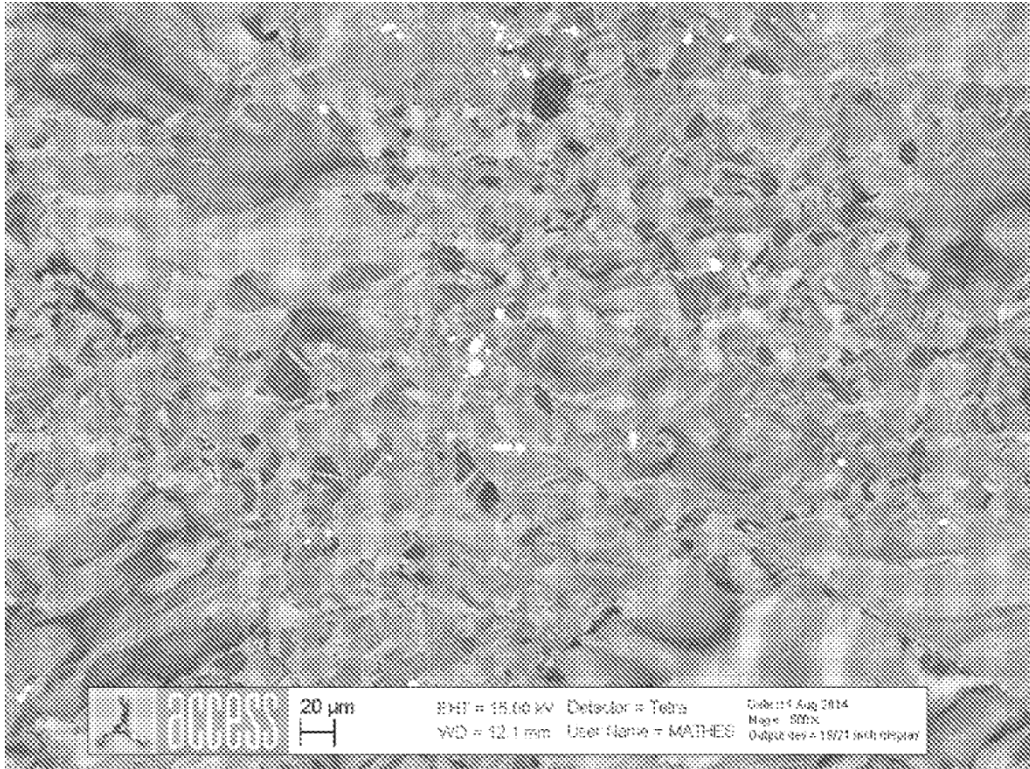


Fig. 3

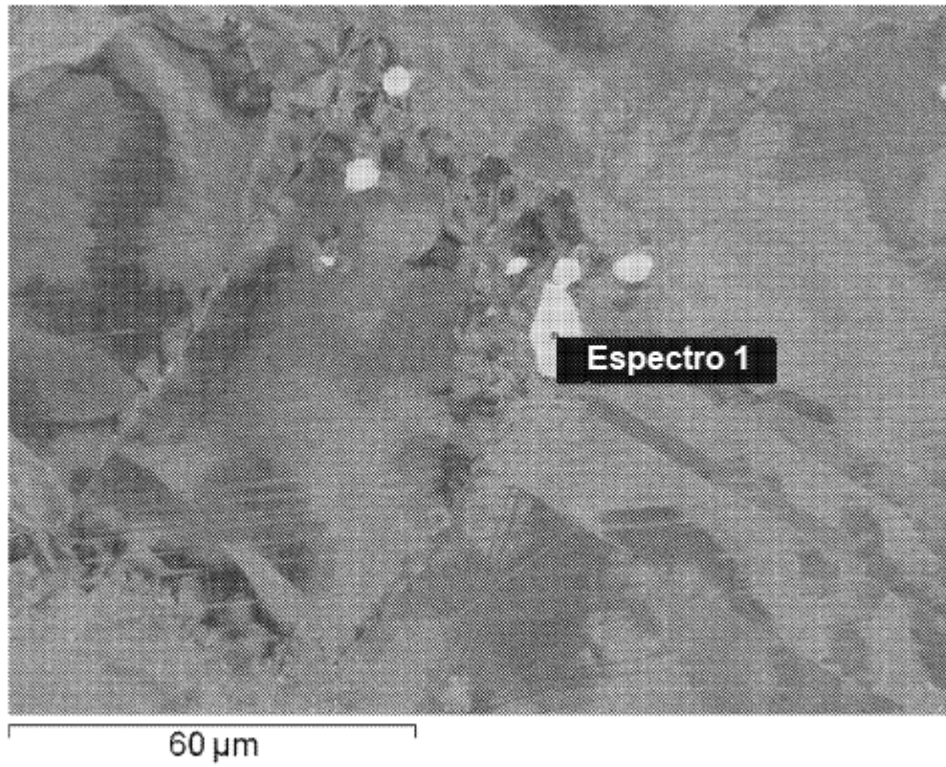


Fig. 4

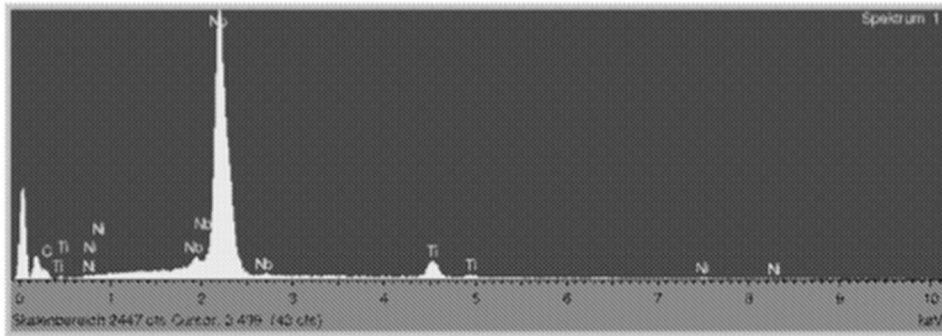


Fig. 5

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 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 53384314 A [0001]
- GB 2204595 A [0009]
- US 53374114 A [0023]

Literatura diferente de patentes citada en la descripción

- Superalloys 718. 625.706 and Various Derivations. **A. MITCHELL; T. WANG.** Solidification and Precipitation in IN718. The Minerals, Metals and Materials Society, 2001 [0008]
- **XIE y col.** *Materials Science Forum*, 2007, vol. 539-543, 262-269 [0010]