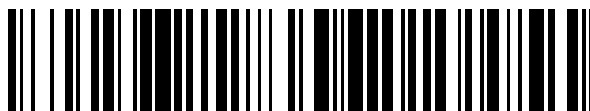


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 799**

51 Int. Cl.:

C23C 4/08 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
F01D 5/28 (2006.01)
C22C 19/07 (2006.01)
C23C 28/02 (2006.01)
F16C 13/00 (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2014** **E 14155238 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 2767609**

54 Título: **Oxidación selectiva de una composición de MCrAlY modificado cargada con altos niveles de cerámica que actúan como barrera para formaciones de óxido específicas**

30 Prioridad:

14.02.2013 US 201313767486

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.06.2020

73 Titular/es:

PRAXAIR S.T. TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
441 Sackett Point Road
North Haven, CT 06473, US

72 Inventor/es:

JAROSINSKI, WILLIAM

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 766 799 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

Oxidación selectiva de una composición de MCrAlY modificado cargada con altos niveles de cerámica que actúan como barrera para formaciones de óxido específicas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a formulaciones de MCrAlY novedosas en la producción de recubrimientos protectores para una variedad de aplicaciones, y métodos para fabricar recubrimientos derivados de los mismos. Específicamente, los recubrimientos MCrAlY son un material compuesto que se puede crear con grandes cantidades de volumen de cerámica a la vez que se mantiene la capacidad de formar, selectivamente, una cascarilla de óxido protectora particular, que elimina o retrasa el inicio de la captación de materia adherida, así como de otros óxidos indeseables.

Antecedentes de la invención

Las líneas de recocido continuo (en lo sucesivo, denominadas "CALs", por sus siglas en inglés) se utilizan, típicamente, en el tratamiento térmico de tira de acero. Las CALs verticales y las líneas de galvanizado continuo (en lo sucesivo, denominadas "CGLs", por sus siglas en inglés) se dividen, habitualmente, en secciones respectivas de un horno de calentamiento, un horno de remojo y un horno de enfriamiento. Se realiza un ciclo de tratamiento térmico predeterminado controlando la temperatura del horno y el tiempo que la tira pasa en cada sección del horno, lo que normalmente se refiere como la velocidad de tira. Las secciones de tratamiento térmico se equipan con rodillos de horno para permitir un recocido continuo y/o un proceso de galvanizado continuo. Los rodillos de horno actúan como rodillos de transferencia ubicados en la parte superior y en la parte inferior de las secciones verticales de tratamiento térmico, y se pasa una tira de metal mientras se suspende por estos rodillos de horno, y se somete a un tiempo necesario a temperatura en una atmósfera específica. Estos rodillos funcionan, por lo general, en temperaturas que varían de 600 °C a 1200 °C en una atmósfera reductora convirtiendo óxido de hierro en hierro metálico. Los rodillos deben ser capaces de mantener la capacidad de transportar la tira de acero a temperaturas elevadas durante largos períodos de funcionamiento continuo. Sin embargo, como resultado de las severas condiciones de funcionamiento, que incluyen, por ejemplo, velocidades de línea más rápidas, temperaturas más altas y el tratamiento de acero avanzado de alta resistencia (en adelante referido como "AHSS", por sus siglas en inglés), los rodillos pueden exponerse a varios problemas potenciales, que incluyen el desgaste de la superficie del rodillo y la pérdida del perfil del rodillo. Además, la adhesión de óxido de hierro, o de materia en partículas de tipo polvo de hierro a la superficie del rodillo puede que se transfiera durante el funcionamiento desde la tira al rodillo. La acumulación de material adhesivo sobre una superficie de rodillo, normalmente, se denomina "captación". La captación de materia adherida puede acumularse hasta un nivel donde los rodillos del horno sean incapaces de transportar y transferir la tira de acero sin crear defectos de calidad sobre la superficie de la tira. En consecuencia, el horno debe apagarse para que la superficie de los rodillos pueda limpiarse o reemplazarse. Un apagado del horno provoca una pérdida significativa en términos de producción de acero. Además, se pierden grandes cantidades de energía cuando el horno se abre y se deja enfriar para repararlo y luego se recalienta a la temperatura de recocido. Es normal que una línea se apague una o dos veces al año para un mantenimiento programado, pero el apagado no planificado contribuye a costes más altos para los productores de acero.

Como manera de retrasar el inicio de los fenómenos de captación, es muy conocido el aplicar una capa de recubrimiento protector sobre la superficie de los rodillos. Por ejemplo, se puede utilizar una combinación de cerámica con una aleación metálica. Los materiales de carburo pueden usarse a bajas temperaturas. Las aleaciones a base de níquel o a base de cobalto que contienen cromo y otros elementos de aleación, se utilizan como la matriz metálica, de modo que el desajuste en el coeficiente de dilatación térmica (CTE, por sus siglas en inglés) entre la base del rodillo de acero resistente al calor y una cerámica pura, no conduce a una corta vida útil del recubrimiento (p. ej., debido al sobreesfuerzo que se forma por el desajuste del CTE, se limita la vida útil del recubrimiento por las grietas y delaminación del recubrimiento).

Los materiales MCrAlY (en donde M representa a metal, que puede incluir cobalto (Co), níquel (Ni) y/o hierro (Fe); Cr representa cromo; Al representa aluminio; e Y representa itrio, mezclados o cargados con materiales cerámicos, también se han expuesto a rodillos de horno de alta temperatura para resistir la transferencia de Fe y FeO. Dichos materiales se han utilizado desde el final de los años 70 en hornos de tratamiento térmico, incluyendo, por ejemplo, una CAL horizontal. Estos recubrimientos también se han incorporado a CALs y CGLs verticales desde el principio de los 80. Las CAL y CGLs verticales tienen actualmente mayores rodillos de horno y funcionan a velocidades de línea más rápidas que requieren que el recubrimiento MCrAlY protector no solo resista la transferencia o captación de Fe/FeO, sino que también resista el desgaste de la superficie del rodillo por la tira de acero. Los rodillos de horno que están recubiertos con materiales MCrAlY que contengan aproximadamente un 10 por ciento en peso de cerámica cargada en éstos, han rendido bien (manifestando una típica vida útil de 5-10 años), debido a que la tira se fabricó de una baja aleación templada o de alta resistencia (en adelante, referida como "HSLA", por sus siglas en inglés). Se incluyen ejemplos de dichos rodillos recubiertos en la patente US-4.124.737, que describe MCrAlY cargado con un 10 % en peso de cerámica, y la patente US-4.822.689.

Sin embargo, en los últimos diez años, la aparición de acero avanzado de alta resistencia (en adelante, referido como "AHSS", por sus siglas en inglés) presenta nuevos desafíos de diseño para recubrimientos MCrAlY protectores. El AHSS contiene significativamente más elementos de aleación (p. ej., Al, Si, Mn y Ti) en comparación

con el acero templado de resistencia o HSLA. Las mayores concentraciones de elementos de aleación en los AHSS han precisado de una introducción de recubrimientos MCrAlY de nueva generación. Los esfuerzos demostrados en la técnica anterior han intentado resolver este problema, como se describe en la patente US-6.572.518, pero se necesitan mejoras adicionales ya que los desafíos asociados con el AHSS aumentan significativamente. A pesar de las recién diseñadas formulaciones y recubrimientos MCrAlY, el problema de captación sigue siendo frecuente. La materia adherida continúa acumulándose hasta un nivel en donde la captación del rodillo de horno causa defectos de calidad sobre la tira de acero, haciendo que el horno se apague para limpiar y suavizar la superficie de los rodillos. Además, las tiras de acero que se utilizan para los estampados de automoción se han vuelto más delgadas para ahorrar peso, permitiendo así un mejor consumo de combustible del automóvil. Al mismo tiempo, los requisitos de calidad han aumentado, por lo cual los clientes de automóviles requieren acabados superiores sobre los paneles de la carrocería expuestos. Por lo tanto, incluso niveles reducidos de captación ocasionarían defectos o mellas en la tira más fina, conllevando problemas de calidad y, en última instancia, una tira rechazada.

A la vista de los problemas asociados con la captación de materia adherida sobre los rodillos de horno en la industria del acero, existe una necesidad insatisfecha de lograr un recubrimiento compuesto mejorado que ofrezca protección contra la corrosión y el óxido, y que a la vez resista la espalación y, además, reduzca y retrase el problema de acumulación sobre las superficies del rodillo de horno, permitiendo de este modo una mayor calidad de la tira de acero y mejores acabados en los paneles expuestos de la carrocería del automóvil.

Sumario de la invención

La invención se refiere, en parte, a una formulación que se usa para producir recubrimientos con propiedades especiales. Se ha descubierto que las opciones en materias primas y combinaciones específicas de los materiales con componentes metálicos y cerámicos (es decir, materiales compuestos) mejoran significativamente el rendimiento del recubrimiento, dando lugar a un componente recubierto que tiene propiedades superiores, que es especialmente ventajoso para los rodillos de horno que se utilizan en la producción de aplicaciones de AHSS.

Se ha descubierto que utilizar una formulación de MCrAlY modificada con una cantidad predeterminada de niobio (Nb), en combinación con un material cerámico, produce un recubrimiento compuesto que muestra la protección de cascarilla necesaria (por ejemplo, una capa de óxido de aluminio) con un retraso o reducción significativos en la captación de materia adherida. El recubrimiento protector resultante actúa para impedir formaciones de óxido perjudiciales específicas (por ejemplo, óxidos mixtos que contengan Mn). La invención se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

Los objetivos y ventajas de la invención se comprenderán mejor a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas, en conexión de las mismas. La presente descripción se refiere a formulaciones de MCrAlY novedosas en la producción de recubrimientos protectores para una variedad de aplicaciones. Las formulaciones de la presente invención son particularmente adecuadas para aplicaciones de alta temperatura, que incluyan, pero no se limiten a, rodillos de horno. La descripción se expone en la presente memoria en diversas realizaciones y con referencia a diversos aspectos y características de la invención.

Se ha descubierto una composición de MCrAlY novedosa con características de rendimiento significativamente mejoradas. Como se discute en la presente memoria, los recubrimientos protectores MCrAlY de la presente invención pueden lograr un rendimiento mejorado, en relación con otros tipos de materiales, incluyendo materiales de MCrAlY convencionales. A menos que se indique lo contrario, debe entenderse que todas las composiciones se expresan como porcentajes en peso (% en peso), en base al peso total de la formulación.

En una realización preferida, la composición de MCrAlY de la presente invención reduce en gran medida el problema asociado con la captación de materia adherida sobre los rodillos de horno y extiende su vida útil. La composición de MCrAlY de la presente invención representa una mejora sustancial respecto a los materiales de MCrAlY convencionales. La formulación mejorada se basa, parcialmente, en oxidar selectivamente aluminio para formar una capa de óxido de aluminio o una formación de cascarilla con cargas de cerámica significativamente más altas que las que antes eran posibles, a la vez que se minimiza y/o elimina la formación de otras capas de óxido, incluyendo capas de mezcla de óxido mixto. Como se utiliza en la presente memoria, y durante toda la memoria descriptiva, el término "cascarilla" se refiere a la formación de una capa de óxido de una superficie de óxido metálico de pasivado superpuesta al sustrato recubierto de MCrAlY. La capacidad de controlar una formación de cascarilla deseada a la vez que se suprime, se minimiza o sustancialmente se eliminan uno o más tipos adicionales de formación de cascarilla que se consideran perjudiciales para una protección permanente del recubrimiento, se refiere en la presente memoria, y durante toda la memoria descriptiva, como "oxidación selectiva".

La formulación de MCrAlY modificada, cuando se aplica a los rodillos de horno, puede conseguir la inercia química requerida y la resistencia al desgaste, sin generar acumulación de captación adhesiva. Como se mencionó anteriormente, M representa a un metal que puede ser seleccionado de cobalto (Co), níquel (Ni) y/o hierro (Fe); Cr representa cromo; Al representa aluminio; e Y representa itrio. Preferentemente, M es una combinación de Co, Ni y/o Fe, con 45-75 % en peso de Co, 0-12 % en peso de Ni y 0-12 % en peso de Fe. Cr está presente en una cantidad de 15-25 % en peso. Y está

presente en una cantidad de 0,1-1 % en peso para mejorar la adherencia de la cascarilla protectora, entre otras ventajas. Al está presente en 5-10 % en peso, y Nb se incorpora en la composición en 6-15 % en peso. En una realización más preferida, la formulación es 50-65 % en peso de Co, 2-8 % en peso de Ni, 0-6 % en peso de Fe, 18-22 % en peso de Cr, 0,25-0,65 % en peso de Y, 6-8 % en peso de Al y 8-11 % en peso de Nb en una cantidad eficaz.

A diferencia de muchos recubrimientos MCrAlY convencionales, la formulación de la invención que se describe en la presente memoria excluye específicamente los aditivos de silicio y hafnio que se emplean comúnmente en recubrimientos MCrAlY convencionales para ayudar a prevenir las formaciones de óxido perjudiciales, e impartir propiedades mejoradas, tales como espalación de cascarilla de óxido bajo oxidación a altas temperaturas (1000 a 1500 °C).

En términos generales, es deseable la incorporación de una alta cantidad de material cerámico en el material de MCrAlY para conseguir ciertas propiedades de recubrimiento. Se ha descubierto que la mezcla o carga de material cerámico adicional con la composición MCrAlY de la invención, ofrece un rendimiento mejorado debido a la formación de cascarilla de alúmina (que tiene un grosor en el intervalo de, por ejemplo, 2-25 micrómetros). Con el fin de que los materiales de MCrAlY convencionales formen una cascarilla de alúmina, deben tener el nivel adecuado de Cr y Al, y contener solamente una cantidad limitada de material cerámico, tal como un óxido metálico (p. ej., alúmina). El probar los ejemplos comparativos de la técnica anterior (como se muestra más abajo) mostró que solamente la composición de la invención podría formar una cascarilla de alúmina cuando se carga con altos niveles de cerámica de un 15-45 % en peso. A diferencia de la presente invención, las composiciones de la técnica anterior formaron una cascarilla de cromia a dichos altos niveles de cargas de cerámica.

Diversos materiales cerámicos, específicamente óxidos metálicos, se pueden combinar, cargar o mezclar con la composición MCrAlY modificada, tal como, por ejemplo, alúmina, alúmina dopada con otros iones metálicos, zirconia, aluminosilicatos, itria, zirconia estabilizada con itria, zirconia estabilizada con magnesita, zircón, alúmina endurecida con zirconia, sílice y combinaciones de los mismos. En una realización preferida, el material cerámico es alúmina representada por la fórmula Al_2O_3 . La alta carga de material cerámico de alúmina proporciona al recubrimiento resultante con propiedades favorables de dureza a alta temperatura, resistencia al desgaste, estructura y durabilidad, y resistencia a la fluencia.

Se ha descubierto que la efectividad del rendimiento del recubrimiento de MCrAlY modificado depende, al menos en parte, de su capacidad para oxidar Al selectivamente para formar cascarilla de alúmina, a la vez que suprime, sustancialmente minimiza o elimina la formación de otros óxidos cascarillados, que se consideran perjudiciales para las propiedades y rendimiento sostenido del recubrimiento. En particular, no se reconoce que la cascarilla de Cr_2O_3 ("cascarilla rica en Cr") y otras barreras de cascarilla puedan ser, generalmente, inferiores en rendimiento con respecto a una barrera de cascarilla de Al_2O_3 sobre rodillos de horno utilizados en la fabricación de AHSS. La barrera de Cr_2O_3 ha sido, tradicionalmente, aceptable en condiciones normales de funcionamiento para aplicaciones de Generación 1 de templado, HSLA y AHSS (cuando están en funcionamiento en una atmósfera reductora). Como tal, los recubrimientos MCrAlY convencionales tienden a favorecer la formación de cascarilla rica en Cr. Sin embargo, la presente invención reconoce que las barreras de Cr_2O_3 pueden ser propensas a captación acelerada cuando están en contacto con la cascarilla de óxido que se forma en las composiciones de Generación 2 ó 3 de AHSS, que se caracterizan por tener cantidades significativamente mayores de elementos de aleación de Mn, de Si, de Al, de Ti, etc. Las mayores concentraciones de dichos elementos de aleación tienden a no reducirse de sus respectivas formas de óxido durante la atmósfera de tratamiento térmico. Como tales, están disponibles para combinarse con otros óxidos y formar óxidos complejos perjudiciales que aceleran la captación sobre los rodillos de horno.

La presente invención reconoce que el tipo de cascarilla que puede formarse bajo formulaciones MCrAlY específicas, depende de las cantidades de cromo y aluminio dentro del MCrAlY. Además, las cerámicas que incluyen óxidos que se agregan al MCrAlY para formar materiales compuestos pueden actuar como barrera, e interferir con el tipo de cascarilla que se forma (específicamente, impidiendo la formación de cascarilla de alúmina).

Sin estar limitados por ninguna teoría en particular, se cree que los iones de Cr transitorios, que tienen un menor radio iónico que los iones de Al, tienden a moverse más fácilmente a través del material compuesto cargado de barrera. Bajo una carga elevada de material cerámico, por ejemplo, un 15-45 % en peso de alúmina, la técnica anterior muestra que los iones de cromo se difunden a la superficie de recubrimiento, donde se oxidan para formar cascarilla rica en Cr, que pueden estar, generalmente, representada por la fórmula Cr_2O_3 .

Debe observarse que incluso si las composiciones de MCrAlY convencionales se formulan con las proporciones correctas de Cr y Al dentro de los intervalos prescritos de la presente invención, la carga de cantidades altas del material cerámico dentro de los recubrimientos MCrAlY convencionales tiende a crear una barrera de difusión para la cascarilla de Al_2O_3 , evitando así el transporte y la difusión de Al desde dentro de la matriz del recubrimiento MCrAlY modificado a la superficie de recubrimiento. Como resultado, la formación de cascarilla de Al_2O_3 se ve sustancialmente impedida. En lugar de cascarilla de Al_2O_3 , el Cr parece difundirse a la superficie de recubrimiento, al menos en parte, debido a que el cromo tiene un radio iónico más pequeño que el aluminio. Como tal, el Cr se oxida en la superficie para formar una barrera de cascarilla de Cr_2O_3 , que se considera una cascarilla inferior dentro del contexto de la presente invención.

Como se muestra en los ejemplos comparativos, la cascarilla rica en Cr puede ser precursora de formación de la problemática captación adherente sobre los rodillos de horno que pueden, en última instancia, conducir a un fallo del mecanismo de rodillos de horno. Por ejemplo, se ha descubierto que el Cr_2O_3 puede reaccionar con óxido de manganeso de las tiras de acero para formar un tipo particular de óxido complejo, que se designa por la fórmula empírica MnCr_2O_4 . Esta estructura se considera un óxido mixto o formulación de óxido complejo que se representa por la fórmula general $(\text{A}^{+2})_1(\text{B}^{+3})_2\text{O}_4$, donde Mn es un metal A con un estado de oxidación +2, y Cr es un metal B con un estado de oxidación +3. Aún más, otros elementos de aleación contenidos dentro de la tira de acero, y que no se reducen en el horno, pueden reaccionar con Cr_2O_3 para formar otros óxidos complejos. En términos generales, la formación de óxidos complejos es problemática. Los óxidos complejos pueden formar materiales adhesivos que pueden acumularse entre los rodillos y la tira o placa de acero hasta un nivel inaceptable, en donde los rodillos son incapaces de transportar y transferir la tira o placa de acero sin causar defectos de calidad sobre el producto de acero. La acumulación de óxidos complejos perjudiciales para dichos niveles causa que las CALs y las CGLs se apaguen para que la superficie de los rodillos de horno puedan limpiarse o, con mayor probabilidad, que los rodillos se reemplacen, lo cual resulta en una vida útil acortada. Un aumento en los costes operativos de tales paradas y un rendimiento menor es un problema continuo.

En este sentido, los recubrimientos de MCrAlY modificado de la presente invención se formulan específicamente para oxidar selectivamente la formación de cascarilla de alúmina, a la vez que se minimizan, o se eliminan sustancialmente otros tipos de cascarillas, incluyendo cascarilla de cromia. La cascarilla de alúmina suprayacente actúa como un óxido protector de la superficie al recubrimiento, que es capaz de proteger adecuadamente las superficies del sustrato que estén en contacto con los materiales que contengan cantidades significativamente más altas de elementos de aleación de Mn, Si, Al, Ti, y sus correspondientes formas de óxido, que las encontradas anteriormente. La resistencia a la oxidación deseable de la superficie del rodillo subyacente de horno depende de la formación del óxido protector de la superficie de alúmina a lo largo de la superficie superior del recubrimiento. La cascarilla de alúmina que se formó sobre el MCrAlY modificado actúa como una barrera física y relativamente inerte a la corrosión y/o a la oxidación posterior en ambientes de alta temperatura y corrosivos. Sorprendentemente, la cascarilla continua de alúmina que se forma sobre el recubrimiento con una adición significativa de Nb al MCrAlY modificado, es más resistente a la formación de óxido complejo y a la creación de captación sobre la superficie de recubrimiento. Un recubrimiento de MCrAlY modificado que contenga una alta carga de cerámica y aún así sea capaz de formar una capa continua de alúmina, se considera un recubrimiento protector adecuado para varias aplicaciones de alta temperatura, incluyendo, por ejemplo, componentes de motores de turbinas.

La capacidad para lograr la oxidación selectiva de la cascarilla de alúmina puede verse afectada, por lo menos en parte, por las cantidades relativas de Al a Cr dentro de la composición de MCrAlY de la invención. Sobre la base de una amplia selección de formulaciones de MCrAlY, a analizar posteriormente, se ha descubierto que controlar las cantidades relativas de Al y Cr puede ser indicativo de la naturaleza de la cascarilla de óxido protectora que se forma a lo largo del recubrimiento en las altas cargas de cerámica. Si el Al y el Cr están por debajo de las cantidades de formulación de la presente invención, se ha observado que se forma una cascarilla de óxido metálico débil (basado en Ni, Co ó Fe) que no protege en ambientes oxidantes o corrosivos. Por otra parte, se ha observado que con suficiente Cr y bajo Al por debajo de la formulación de la presente invención, se forma una cascarilla de óxido de cromo (es decir, Cr_2O_3). Como se ha mencionado anteriormente, aunque la cascarilla de óxido de cromo tiende a ser protectora para algunos ambientes corrosivos, no parece tan protectora como la cascarilla de óxido de aluminio (Al_2O_3). Se ha observado que con suficiente Cr y Al, estando cada uno de los cuales dentro del intervalo de las formulaciones de MCrAlY modificado de la presente invención, se forma una cascarilla de óxido de aluminio protectora. Las formulaciones específicas de MCrAlY de la presente invención, que se describen en la presente memoria, permiten que se produzca una oxidación selectiva, en la cual se forma cascarilla de alúmina, y se minimizan la cascarilla de cromia y otras cascarillas consideradas no beneficiosas para las propiedades del recubrimiento.

Además de la oxidación selectiva de la cascarilla de alúmina, la presente invención también es única por poseer la capacidad de maximizar la carga de materiales cerámicos, tales como alúmina, por ejemplo, dentro del recubrimiento MCrAlY, a la vez que permiten que el aluminio del material de MCrAlY oxide selectivamente y forme cascarilla de alúmina. En una realización, se ha descubierto, sorprendentemente, que las formulaciones de MCrAlY modificado se pueden cargar con cerámica (p. ej., alúmina, alúmina dopada con otros iones metálicos, zirconia, aluminosilicatos, itria, zirconia estabilizada con itria, zirconia estabilizada con magnesita, zircón, alúmina endurecida con zirconia, sílice, mullita y combinaciones de los mismos) de 15-30 % en peso o, preferiblemente, 18-32 % en peso o, más preferiblemente, 20-30 % en peso, a la vez que conservan la capacidad de oxidar Al selectivamente y formar cascarilla de alúmina a lo largo de la superficie de recubrimiento de MCrAlY modificado. En una realización preferida, la cerámica que se cargará en el MCrAlY es alúmina. La alta carga de cerámica de alúmina proporciona al recubrimiento MCrAlY con estabilidad estructural en virtud de la resistencia de dispersión del óxido de cerámica que se caracteriza por tener suficiente resistencia a la fluencia, alta dureza al desgaste y alta dureza a la temperatura. Estos atributos de estabilidad estructural proporcionan un soporte adecuado para la cascarilla de alúmina suprayacente a temperaturas elevadas, tan altas como 1000 °C o mayores.

Por tanto, la presente invención implica una combinación de elementos seleccionados para conseguir la formación de cascarilla de alúmina a cargas de cerámica elevadas de 15 % en peso o superiores. Además de mantener los niveles de Al y Cr dentro de los intervalos requeridos de la presente invención, el niobio está preferiblemente presente (Nb) en una cantidad eficaz de 6-15 % en peso. Sin estar limitados por ninguna teoría, se cree que el Nb puede ayudar a crear condiciones dentro del recubrimiento de MCrAlY modificado que favorezcan la formación de

una capa de cascarilla de alúmina continua a lo largo de la superficie de recubrimiento, incluso en condiciones de cargas de alúmina más altas. La manipulación de la cantidad eficaz de Nb parece ser responsable de aumentar el material cerámico máximo que se puede cargar en el recubrimiento MCrAlY, a la vez que se permite la formación de una cascarilla de alúmina protectora a lo largo de la superficie del recubrimiento. El Nb, por medio de un mecanismo desconocido, puede contribuir, preferiblemente, a ayudar y/o a estabilizar la formación de cascarilla de alúmina sobre la superficie de recubrimiento de MCrAlY modificada, a la vez que, simultáneamente, suprime la formación de cromia y la capacidad de los óxidos complejos para formarse sobre su superficie. Como tal, el Nb parece estar involucrado en un mecanismo favorable que retrasa el inicio, y reduce la cantidad total, de óxido complejo formado sobre la superficie de recubrimiento. Por ejemplo, como se describirá en los Ejemplos, la incorporación de 20-30 % en peso de cerámica de alúmina en la formulación de MCrAlY modificado aún permite a una capa de cascarilla de Al₂O₃ formarse como la superficie cascarillada protectora del recubrimiento sin detección de cascarilla rica en Cr.

Por el contrario, recubrimientos MCrAlY convencionales, con cargas de material cerámico acercándose a un 20-30 % en peso, no han sido capaces de formar cascarilla de alúmina sobre la superficie. Más bien, los recubrimientos MCrAlY convencionales, de forma típica, no pueden superar una carga de material cerámico de 15 % en peso, y a la vez formar cascarilla de alúmina continua, como se muestra en los ejemplos comparativos a continuación. Como se mencionó anteriormente, los niveles elevados de material cerámico (p. ej., alúmina) cargados en más de un 10 % en peso, tienen un tamaño y un volumen agregados que pueden actuar como obstáculo para la difusión de aluminio en la superficie de recubrimiento MCrAlY. En estas condiciones, el cromo puede difundirse a la superficie para formar la cascarilla rica en Cr menos protectora, que se ha descubierto que es una fuente potencial para la formación de los óxidos mixtos u óxidos complejos asociados con la captación.

La presencia de Nb dentro de un intervalo de porcentaje en peso específico y la relación de Al y Cr dentro de un intervalo específico, generan una relación sinérgica en la cual se pueden incorporar altas cargas de cerámica en el recubrimiento de MCrAlY modificado sin socavar la oxidación selectiva de Al a la cascarilla de alúmina en la superficie de recubrimiento. El Nb parece inhibir la formación de estructuras de óxido mixto (p. ej., MnCr₂O₄ puede ser frecuente cuando la cascarilla de Cr₂O₃ y/u oxígeno está presente, junto con la posible formación de MnAl₂O₄). Como tal, un posible beneficio del Nb es la limitación de difusión e interacción del Cr y el Mn. Como tal, el sinergismo también ofrece la capacidad de aplicar las formulaciones en ambientes oxidantes. En comparación, se requiere que los recubrimientos MCrAlY convencionales se apliquen sobre sustratos en ambientes de poco oxígeno para que la cascarilla de óxido a lo largo de la superficie pueda formarse en una etapa posterior de tratamiento térmico. Los niveles elevados de oxígeno contenidos dentro del recubrimiento forman óxidos internos perjudiciales que pueden actuar como una barrera de difusión que potencialmente evita la formación de cascarilla de alúmina a lo largo de la superficie. Como resultado, los procedimientos térmicos de pulverización para aplicar recubrimientos MCrAlY convencionales requieren, típicamente, mantener el oxígeno bajo para permitir la formación de cascarilla de óxido controlada a lo largo de la superficie del recubrimiento. Para este fin, para mantener el bajo contenido de oxígeno en el recubrimiento resultante, se requieren procesos de mejora de la superficie relativamente complejos y costosos, tales como vaporización física por haz de electrones (EBPVD, por sus siglas en inglés), pulverización de plasma a baja presión (LPPS, por sus siglas en inglés), pulverización de plasma envolvente, que utiliza un blindaje de gas inerte para minimizar el arrastre de oxígeno en el proceso.

El MCrAlY modificado puede ofrecer la capacidad única de utilizar técnicas de pulverización de plasma atmosférico, que se considera un proceso de pulverización simplificado con respecto a la EBPVD, la LPPS o procesos de pulverización de plasma envolvente. La pulverización de plasma atmosférico en los recubrimientos de la invención sobre un sustrato puede formar la cascarilla de alúmina deseada sobre la superficie del recubrimiento aplicado, a pesar de la acumulación potencial de oxígeno elevado (p. ej., 1-4 % en peso) dentro del recubrimiento. Como tal, a diferencia de los recubrimientos MCrAlY convencionales, la acumulación de oxígeno dentro del recubrimiento de la invención y la correspondiente oxidación interna en su interior, puede que no actúen como una barrera para la formación de cascarilla de alúmina sobre la superficie del recubrimiento. Los recubrimientos MCrAlY novedosos de la presente invención permiten una alternativa de pulverización de bajo coste de plasma atmosférico que no requiere un vacío. Las técnicas de pulverización de bajo coste de plasma atmosférico no han sido posibles con recubrimientos MCrAlY convencionales. Numerosas aplicaciones pueden ser adecuadas para esta pulverización de bajo coste de plasma atmosférico. Las formulaciones de recubrimiento de MCrAlY modificado de la presente invención se pueden aplicar mediante una variedad de técnicas de pulverización, incluyendo pulverización de plasma a baja presión (LPPS), pulverización de plasma atmosférico (APS, por sus siglas en inglés), APS envolvente, combustible de oxígeno de alta velocidad (HVOF, por sus siglas en inglés), o pistola de detonación de alta velocidad (*D-gun* o *Super D-gun*). En una realización, se puede utilizar una técnica de pulverización de pistola de detonación, como se describe en las patentes US-5.741.556; US-2.714.563; US-2.972.550; y US-4.902.539. En términos generales, el proceso de pistola de detonación implica la ignición de una mezcla de combustible de oxígeno-hidrocarburo para producir una onda de detonación. La onda de detonación se desplaza hacia abajo por un cilindro, tras lo cual el material de recubrimiento se calienta y acelera (imponiendo de este modo una temperatura y una velocidad dentro del material) fuera del cilindro sobre un artículo a recubrir. La capacidad de aplicar las formulaciones de la presente invención en presencia de oxígeno permite técnicas menos complejas y de menor coste en comparación con las anteriores técnicas de pulverización que requieren poco oxígeno. Además, la capacidad de la presente invención para oxidar selectivamente la formación de cascarilla de alúmina durante el proceso de pulverización es ventajoso puesto que se pueden eliminar posteriores etapas de tratamiento térmico para la formación de una cascarilla de óxido selectiva, simplificando más así el proceso de aplicar los recubrimientos.

En consecuencia, las composiciones de la invención pueden contener cantidades elevadas de oxígeno dentro del recubrimiento, en comparación con los materiales MCrAlY convencionales, y aún así conservar la capacidad de experimentar oxidación selectiva para formar una cascarilla de alúmina protectora sobre la superficie de recubrimiento. Además, se pueden cargar en el recubrimiento grandes cantidades de cerámica, en particular óxidos metálicos (p. ej., alúmina). Las mayores cantidades de óxidos y alúmina dentro del recubrimiento no crean, sorprendentemente, una barrera para la formación de cascarilla de alúmina sobre la superficie de recubrimiento. En otras palabras, el aluminio de dentro del recubrimiento MCrAlY es capaz de formar cascarilla de alúmina a pesar de la mayor carga de cerámica, que sería de esperar que actuara como una barrera al transporte de oxígeno debido a su tamaño agregado dentro del recubrimiento. Las formulaciones de MCrAlY modificado en combinación con el Nb parecen alterar el comportamiento del recubrimiento para evitar o impedir formaciones de óxido complejas sobre la superficie de recubrimiento (especialmente cuando se expone a los óxidos sin reducir encontrados en el AHSS).

Además de para los rodillos de horno, las formulaciones de MCrAlY modificado de la presente invención son adecuadas para una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, las formulaciones de MCrAlY modificado con altas cargas de cerámica de 20-30 % en peso pueden recubrirse para aplicaciones que requieran resistencia a la oxidación a alta temperatura, resistencia a la corrosión a alta temperatura y resistencia al desgaste a alta temperatura, tal como en los componentes de alta temperatura de los álabes de turbina en la aviación, o en las industrias de generación de energía. Con respecto a la aviación, los componentes recubiertos con el MCrAlY modificado mezclado con alúmina, la cascarilla de alúmina puede actuar como una barrera de difusión eficaz que es químicamente inerte a los óxidos de manganeso, titanio y silicio. Las mismas propiedades que permiten las formulaciones de MCrAlY modificado para actuar como una barrera de difusión eficaz contra la formación de óxidos no deseados, tales como los óxidos mixtos descritos anteriormente sobre rodillos de horno, permiten a las formulaciones de MCrAlY modificado proteger superficies de componentes de aviación.

En otras aplicaciones, la formulación de MCrAlY modificado puede utilizarse como una capa ligante para los recubrimientos de barrera térmica superpuestos. La oxidación selectiva de cascarilla de alúmina actúa como una barrera de difusión eficaz para reducir el crecimiento de óxido formado térmicamente (TGO, por sus siglas en inglés) en la interfaz entre la capa ligante y el recubrimiento de barrera térmica superpuesto. La cascarilla de alúmina actúa como una mejor barrera de difusión para introducir y sacar oxígeno de la capa ligante, en comparación con otras cascarillas, tales como las cascarillas ricas en Cr. La cascarilla de alúmina también tiene mayor inercia en comparación con otras cascarillas, tales como las cascarillas ricas en Cr. Como resultado, la cascarilla de alúmina puede tener un grosor de sólo unos pocos micrómetros, tal como, preferiblemente, de 2-25 micrómetros, o más preferiblemente, de 2-5 micrómetros. Además, la carga aumentada de cerámica, específicamente óxidos metálicos (p. ej., alúmina) en la capa MCrAlY ligante hace que la capa ligante tenga menos fatiga residual como resultado del coeficiente de desajuste de expansión térmica entre el sustrato y la cerámica. De esta manera, el recubrimiento de barrera térmica superpuesto es más amoldable, al tener una tendencia reducida a fragmentarse o agrietarse, prolongando de ese modo el tiempo de vida útil del recubrimiento de barrera térmica. Las formulaciones de MCrAlY modificado, por lo tanto, son capaces de funcionar como una mejor capa ligante en comparación con otras capas ligantes convencionales, al limitar el crecimiento TGO *in situ* para diversas aplicaciones a elevadas temperaturas, incluyendo la turbina de gas y los componentes de turbina aeroespaciales.

Como se mostrará y discutirá más adelante en los Ejemplos, se realizaron varios experimentos para comparar las formulaciones de la presente invención con otros materiales. Los criterios para una formulación exitosa dependían de la capacidad de mezclar una gran cantidad de cerámica dentro de las formulaciones, al mismo tiempo que se mantuviera la capacidad de oxidar selectivamente la cascarilla de protección deseada.

Los experimentos simulaban condiciones de horno para las CALs y las CGLs. Generalmente, las atmósferas de horno para las CALs y las CGLs que transportan acero avanzado de alta resistencia para aplicaciones de automoción, buscan tener bajas cantidades de oxígeno, como resultado de una atmósfera reductora. A este respecto, las CALs y las CGLs que transportan la tira de AHSS para aplicaciones de automoción usan una atmósfera reductora, creada, por lo general, al suministrar una mezcla de nitrógeno-hidrógeno que crea un alto punto de rocío negativo (es decir, contenido bajo de oxígeno). Estos grandes hornos, por lo general, raramente son herméticos. De esta manera, los hornos pueden tener niveles elevados (en el intervalo de partes por millón, ppm) de oxígeno en la atmósfera del horno.

Se realizó una prueba de horno de laboratorio para replicar la captación observada en las CALs y las CGLs. La metodología de prueba empleada fue la misma para cada uno de los Ejemplos. Se fabricaron botones de prueba de una pulgada (2,54 cm) de diámetro a partir de acero inoxidable de tipo 304 (aleación de Fe-Cr-Ni) y se usaron para simular fundiciones de acero resistentes al calor usadas, como la base o los sustratos del rodillo de horno (las típicas fundiciones incluyen una aleación de Fe-Cr-Ni de tipo HF, similar al forjado tipo 302 y de tipo HH, similar al forjado de tipo 309). Los botones de acero inoxidable de prueba se revistieron con formulaciones MCrAlY con diversas cantidades de cerámica dispersadas en ellas. El horno de laboratorio que se empleó en cada una de las pruebas incluía un tipo de tubo de cuarzo capaz de funcionar a 900 °C en un gas de flujo. El gas de flujo puede ser argón, Ar, para simular la baja cantidad de oxígeno (p. ej., 10-100 ppm) encontrado en las CALs y las CGLs que transportan AHSS.

Con el fin de comparar adecuadamente las formulaciones de MCrAlY modificado de la presente invención con otros materiales, la prueba de laboratorio se diseñó específicamente para simular captación acelerada. Cuando las muestras de prueba se compararon con muestras de recubrimientos que se usaron en unas CAL y CGL reales, se determinó que

2-4 semanas de prueba de laboratorio simulaban 2-3 años de vida del rodillo de horno recubierto, con respecto a la captación que se adhirió a la superficie del recubrimiento. A este respecto, se suministró argón como gas de flujo (a una velocidad de flujo de 5 CFH, pies cúbicos por hora), y el suministro de argón se configuró de tal manera que ingresase al extremo cerrado de un tubo de cuarzo de 2,25 pulgadas (5,7 cm) de diámetro. Se usó aislamiento para formar un extremo semicerrado, y resultó en una presión ligeramente positiva en el horno para que se fugara Ar y un oxígeno mínimo (es decir, 10-100 ppm) se introdujera en la atmósfera del horno. Cuando las muestras recubiertas se colocaron en el horno, se pulverizó Fe/FeO y Mn/MnO en polvo sobre las superficies de las muestras recubiertas, con el fin de replicar los altos niveles de Mn/MnO que se encuentran, típicamente, en el acero AHSS y en los óxidos correspondientes que se forman en las tiras. La naturaleza de la cascarilla que se formó sobre la parte superior de las superficies recubiertas se determinó por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) usando la espectroscopia dispersiva de energía (EDS, por sus siglas en inglés) para proporcionar un análisis en forma de mapas de puntos elementales. Los mapas de puntos elementales coloreados se superponen a fotomicrografías para ilustrar dónde están presentes los elementos, y para indicar los tipos de fases y compuestos presentes.

Ejemplo comparativo 1

Se empleó una formulación MCrAlY convencional (referida en la presente memoria como Ejemplo comparativo 1 y que se describe en la patente US-4.124.737) para producir un recubrimiento que usa un proceso que se describe en la patente US-5.741.556. El MCrAlY tenía una composición de 54 % en peso de Co, 25 % en peso de Cr, 7,5 % en peso de Al, 10 % en peso Ta y menos de 1 % de cada uno de Y, Si, y C. El MCrAlY se mezcló con 10 % en peso de cerámica de Al₂O₃ para producir una mezcla compuesta de 90 % en peso de MCrAlY y 10 % en peso de Al₂O₃, lo que equivalía a 75 % en volumen de MCrAlY y 25 % en volumen de Al₂O₃. Como se explicó anteriormente, el recubrimiento se aplicó sobre un sustrato de acero inoxidable austenítico. La composición de recubrimiento resultante fue de 51 % en peso de Co, 22,5 % en peso de Cr, 12 % en peso de Al, 9 % en peso de Ta, 5 % en peso de O, y menos de 1 % de cada uno de Y, Si, y C. Las condiciones del horno se diseñaron para acelerar y simular la captación que se encuentra en los rodillos de horno recubiertos en las CALs y las CGLs.

Después de 2 semanas, la cascarilla de alúmina se conformó sobre la superficie de recubrimiento, lo que indicó que el aluminio del recubrimiento (cargado con 10 % en peso de alúmina) fue capaz de difundirse a la superficie de recubrimiento para formar una cascarilla de óxido. Sin embargo, la cascarilla de alúmina que se formó sobre la formulación MCrAlY convencional no actuó como barrera para las formaciones de óxido mixto perjudiciales. Los mapas de puntos elementales demostraron que el Fe/FeO y el Mn/MnO reaccionaron con la cascarilla de Al₂O₃ para formar formaciones de óxido mixto que formarían captación en las CALs o las CGLs que transportan AHSS.

Ejemplo comparativo 2

Se empleó una formulación MCrAlY convencional (referida en la presente memoria como Ejemplo comparativo 2 y se describe en la patente US-4.822.689) para producir un recubrimiento utilizando el proceso que se describe en la patente US-5.741.556. El MCrAlY tenía una composición de 54 % en peso de Co, 25 % en peso de Cr, 7,5 % en peso de Al, 10 % en peso Ta y menos de 1 % de cada uno de Y, Si, y C. El MCrAlY se mezcló con 30 % en peso de cerámica de Al₂O₃ para producir una mezcla compuesta de 70 % en peso de MCrAlY y 30 % en peso de Al₂O₃, lo que equivalía a 50 % en volumen de MCrAlY y 50 % en volumen de Al₂O₃. El recubrimiento se aplicó sobre un sustrato de acero inoxidable austenítico. La composición de recubrimiento resultante fue de 40 % en peso de Co, 17,5 % en peso de Cr, 21 % en peso de Al, 7 % en peso de Ta, 14 % en peso de O, y menos de 1 % de cada uno de Y, Si, y C. Las condiciones del horno, similares a las del Ejemplo comparativo 1, se diseñaron para acelerar y simular la captación que se encuentra en los rodillos de horno recubiertos en las CALs y las CGLs.

En lugar de cascarilla de Al₂O₃, se formó cascarilla de Cr₂O₃ sobre la superficie del recubrimiento, lo que indicó que el aluminio no era capaz de difundirse a la superficie de recubrimiento para formar una cascarilla de óxido. La fracción de alto volumen de Al₂O₃ (30 % en peso) en el compuesto actuó como barrera. La cascarilla de cromita que se formó sobre la formulación MCrAlY convencional no evitó formaciones de óxido mixto perjudiciales. Los mapas de puntos elementales demostraron que el Mn/MnO reaccionó con la cascarilla de Cr₂O₃ para formar formaciones de óxido mixto, p. ej., MnCr₂O₄ (un componente común en la captación asociada con la producción de AHSS).

Ejemplo comparativo 3

Se utilizó otra formulación de MCrAlY convencional (referida en la presente memoria como Ejemplo comparativo 3 y se describe como un derivado de la patente US-6.572.518) para producir un recubrimiento utilizando el proceso que se describe en la patente US-5.741.556. El MCrAlY tenía una composición de 75 % en peso de Ni, 16 % en peso de Cr, 5 % en peso de Al, 3 % en peso de Fe y 0,5 % en peso de Y. El MCrAlY se mezcló con 30 % en peso de cerámica para producir una mezcla compuesta de 70 % en peso de MCrAlY y 30 % en peso de cerámica, lo que equivalía a 50 % en volumen de MCrAlY y 50 % en volumen de cerámica. La cerámica era una mezcla de Y₂O₃ y Cr₃C₂. El Y₂O₃ tenía una formulación de 79 % en peso de Y, y 21 % en peso de O (y consistía en 20 % en peso del compuesto total). El Cr₃C₂ tenía una formulación de 87 % en peso de Cr y 13 % en peso de C (y consistió en 10 % en peso del compuesto total). El recubrimiento se aplicó sobre un sustrato de acero inoxidable austenítico. La composición del recubrimiento resultante era de 53 % en peso de Ni, 20 % en peso de Cr, 3,5 % en peso de Al, 16 % en peso de Y, 4 % en peso de O, 2,6 % en peso

de C, y 2 % en peso de Fe. Las condiciones del horno, similares a las del Ejemplo comparativo 1, se diseñaron para acelerar y simular la captación que se encuentra en los rodillos de horno recubiertos en las CALs y las CGLs.

La cascarilla de Cr_2O_3 se forma en la superficie del recubrimiento, lo que indicó que el aluminio no fue capaz de difundirse a la superficie de recubrimiento para formar una cascarilla de alúmina. La alta fracción de volumen de material cerámico (es decir, 20 % en peso de Y_2O_3 y 10 % en peso de Cr_3C_2) en el material compuesto actuó como barrera. La cascarilla de cromia que se formó sobre la formulación MCrAlY convencional no evitó formaciones de óxido mixto perjudiciales. Los mapas de puntos elementales demostraron que el Mn/MnO reaccionó con la cascarilla de Cr_2O_3 para formar formaciones de óxido mixto, que tienen la fórmula MnCr_2O_4 (un componente común en la captación asociada con la producción de AHSS).

Ejemplo comparativo 4

Se empleó 100 % de alúmina (Al_2O_3) para producir una capa superior de recubrimiento (con aproximadamente 50 micrómetros de grosor) usando el proceso que se describe en la patente US-5.741.556. Debido al desajuste del CTE a 900 °C entre una capa de alúmina y acero inoxidable austenítico, se utilizó una capa (50 micrómetros de Ejemplo comparativo 1) ligante para formar un gradiente de CTE y reducir la fatiga de desajuste del CTE entre el sustrato de acero inoxidable de alúmina austenítico. Las condiciones del horno, similares a las del Ejemplo comparativo 1, se diseñaron para acelerar y simular la captación que se encuentra en los rodillos de horno recubiertos en las CALs y las CGLs. La capa de alúmina no actuó como barrera para las formaciones de óxido mixto perjudiciales. Los mapas de puntos elementales demostraron que el Fe/FeO y el Mn/MnO reaccionaron con la cascarilla de Al_2O_3 para formar formaciones de óxido mixto.

Los resultados sugirieron que, aunque se esperaba que la formación de Al_2O_3 a lo largo de la superficie del rodillo actuase como una capa protectora, la alúmina no formó una barrera para evitar las formaciones de óxido mixto que podrían llevar a captación en las CALs y las CGLs.

Ejemplo 1

Se utilizó una formulación de MCrAlY modificado para producir un recubrimiento utilizando el proceso que se describe en la patente US-5.741.556. El MCrAlY modificado tenía una composición de 57 % en peso de Co, 20 % en peso de Cr, 7,5 % en peso de Al, 10 % en peso de Nb, 5 % en peso de Ni, y 0,5 % en peso de Y. El MCrAlY modificado se mezcló con 20 % en peso de cerámica de Al_2O_3 para producir una mezcla compuesta de 80 % en peso de MCrAlY y 20 % en peso de Al_2O_3 , lo que equivalía a 60 % en volumen de MCrAlY y 40 % en volumen de Al_2O_3 . El recubrimiento se aplicó sobre un sustrato de acero inoxidable austenítico. La composición de recubrimiento resultante fue de 46 % en peso de Co, 16 % en peso de Cr, 17 % en peso de Al, 8 % en peso de Nb, 4 % en peso de Ni, 9 % en peso de O y <1 % en peso de Y. Las condiciones del horno, similares a las del Ejemplo comparativo 1, se diseñaron para acelerar y simular la captación que se encuentra en los rodillos de horno recubiertos en las CALs y las CGLs.

La cascarilla de alúmina se formó sobre la superficie de recubrimiento, lo que indicó que el aluminio de dentro del recubrimiento modificado fue capaz de difundirse a la superficie de recubrimiento para formar cascarilla de alúmina a pesar de que 20 % en peso de cerámica de alúmina se dispersó dentro de la matriz de recubrimiento de MCrAlY modificado. La composición de MCrAlY modificado altamente cargada con alúmina pudo formar una cascarilla de alúmina, y evitar la formación de óxidos mixtos perjudiciales (es decir, como los asociados con la captación cuando se transporta AHSS) cuando se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) usando la espectroscopía dispersiva de energía (EDS).

Ejemplo 2

Se utilizó una formulación de MCrAlY modificado para producir un recubrimiento utilizando el proceso que se describe en la patente US-5.741.556. El MCrAlY modificado tenía una composición de 57 % en peso de Co, 20 % en peso de Cr, 7,5 % en peso de Al, 10 % en peso de Nb, 5 % en peso de Ni y 0,5 % en peso de Y. El MCrAlY modificado se mezcló con 30 % en peso de cerámica de Al_2O_3 para producir una mezcla compuesta de 70 % en peso de MCrAlY y 30 % en peso de Al_2O_3 , lo que equivalía al 50 % en volumen de MCrAlY y 50 % en volumen de Al_2O_3 . El recubrimiento se aplicó sobre un sustrato de acero inoxidable austenítico. La composición de recubrimiento resultante fue de 40 % en peso de Co, 14 % en peso de Cr, 21 % en peso de Al, 7 % en peso de Nb, 3,5 % en peso de Ni, 14 % en peso de O y <1 % en peso de Y. Las condiciones del horno, similares a las del Ejemplo comparativo 1, se diseñaron para acelerar y simular la captación que se encuentra en los rodillos de horno recubiertos en las CALs y las CGLs.

La cascarilla de alúmina se formó sobre la superficie de recubrimiento, lo que indicó que el aluminio de dentro del recubrimiento modificado fue capaz de difundirse a la superficie de recubrimiento para formar cascarilla de alúmina a pesar de 30 % en peso de cerámica de alúmina dispersada dentro de la matriz de recubrimiento MCrAlY. La composición de MCrAlY modificado altamente cargada con alúmina, pudo formar una cascarilla de alúmina y evitar la formación de óxidos mixtos perjudiciales (es decir, como los asociados con la captación cuando se transporta AHSS) cuando se analizó mediante SEM/EDS.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto que comprende:
 - 5 i. una formulación de MCrAlY modificado; caracterizada la formulación por una ausencia de silicio y hafnio, en donde la formulación de MCrAlY modificado consiste en
 - 10 M, que se selecciona del grupo que consiste en Co, Ni. Fe y combinaciones de los mismos, en donde el Co está en una cantidad de 45 a 75 por ciento en peso (% en peso), Ni está en una cantidad de 0 a 12 % en peso y Fe está en una cantidad de 0 a 12 % en peso;
Cr en una cantidad de 15 a 25 % en peso;
Y en una cantidad de 0,1 a 1,0 % en peso; y
Al en una cantidad de 5 a 10 % en peso; y
15 Nb está en una cantidad de 6 a 15 % en peso; y
 - 20 ii. un material cerámico, el material cerámico incorporado en la formulación MCrAlY en una cantidad de 15 hasta 45 % en peso del material compuesto, en donde el material cerámico es un óxido metálico.
2. El material compuesto de la reivindicación 1, en donde
 - 25 i. Co está en una cantidad de 50 a 65 por ciento en peso (% en peso), Ni está en una cantidad de 2 a 8 % en peso y Fe está en una cantidad de 0 a 6 % en peso;
Cr está en una cantidad de 18 a 22 % en peso;
Y está en una cantidad de 0,25 a 0,65 % en peso;
Al está en una cantidad de 6 a 8 % en peso;
Nb está en una cantidad de 8 a 11 % en peso; y
30 ii. el material cerámico se incorpora en la formulación MCrAlY en una cantidad de 18 hasta 32 % en peso.
3. El material compuesto de la reivindicación 1, en donde el material cerámico se selecciona del grupo que
35 consiste en alúmina, alúmina dopada con otros iones metálicos, zirconia, itria, zirconia estabilizada con itria, zirconia estabilizada con magnesia, alúmina endurecida con zirconia, sílice y combinaciones de los mismos.
4. El material compuesto de la reivindicación 3, en donde la cerámica es alúmina.
- 40 5. El material compuesto de la reivindicación 4, en donde el material cerámico es alúmina en una cantidad de 18 a 32 % en peso.
6. Un recubrimiento compuesto protector formado por el material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 45 7. El recubrimiento compuesto protector de la reivindicación 6, en donde el recubrimiento tiene un contenido de oxígeno de 7 a 25 % en peso.
8. El recubrimiento compuesto protector de la reivindicación 6, en donde el recubrimiento se caracteriza por
50 una capa de oxidación selectiva de cascarilla de alúmina de 2 hasta 25 micrómetros.
9. Un artículo que comprende un sustrato y el recubrimiento de la reivindicación 6, en donde dicho recubrimiento se dispone sobre el sustrato.
- 55 10. El recubrimiento protector de la reivindicación 6, en donde el recubrimiento es una capa ligante que se dispone entre un sustrato y un recubrimiento de barrera térmica.