

CEE/GHK "Carbide-Niobide
Hardened Alloys"



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 19 de Julio de 1966, con el núm. 329.266

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED, entidad británica,
establecida en Thames House, Millbank, Londres, Inglaterra,
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA ALEACION DE
NIQUEL-CROMO"

=====

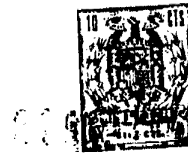
Este invento se refiere a la preparación de aleaciones de níquel-cromo que tienen alta resistencia bajo carga de rotura a temperaturas elevadas, es decir aleaciones que soportarán altos esfuerzos durante un período prolongado de tiempo antes de que
5 tenga lugar la rotura.

Las aleaciones utilizadas más ampliamente para este fin dependen para su resistencia a alta temperatura de la formación de precipitados de fases que contienen níquel y también titanio o aluminio o ambos a la vez, comúnmente la fase gamma representada por la fórmula $Ni_3(Ti,Al)$. Otras aleaciones contienen
10

niobio y son reforzadas, aunque menos eficazmente, por una fase de niobiuro de níquel precipitado, y en otras más están presentes fases de ambas clases. En todas estas aleaciones, sin embargo, el contenido en carbono es mantenido bajo, por debajo de 0,2% o incluso menos, con el fin de hacer mínima la formación de carburos de los elementos de adición a expensas de las fases intermetálicas deseadas.

Según aumenta la temperatura disminuye la vida o duración bajo carga de rotura de las aleaciones de esta clase. Esto es debido en parte a la pérdida de resistencia por parte de la matriz, pero principalmente a la inestabilidad de la fase intermetálica que tiende a engrosarse, resultando de esta manera menos eficaz para reforzar las aleaciones, y eventualmente tiende a disolverse. A temperaturas por encima de 900°C, las vidas bajo carga de rotura incluso de las aleaciones más fuertes endurecidas por fases intermetálicas disminuyen rápidamente.

Una nueva desventaja de las aleaciones que contienen titanio y aluminio es que al enfriar a partir de temperaturas de trabajo en caliente se endurecen muy rápidamente. Por esto cuando las aleaciones han de ser utilizadas en la forma de chapas deben ser enfriadas rápidamente después del trabajo en caliente con el fin de que la chapa pueda ser suficientemente blanda para ser trabajada convenientemente por configuración en frío. Es muy difícil enfriar rápidamente el material de chapa de manera satisfactoria sin que ocurra una deformación, especialmente en grandes piezas. Además, las aleaciones más fuertes, es decir las que tienen los mayores contenidos en titanio y aluminio, no pueden ser utilizadas en la forma de chapas ya que la velocidad de endurecimiento aumenta con el contenido



en titanio y en aluminio y no pueden ser reblandecidas suficientemente incluso por enfriamiento muy rápido.

El presente invento está basado en el descubrimiento de que estos problemas pueden ser superados con largueza por utilización de niobio y carbono como adiciones endurecedoras a aleaciones de níquel-cromo de composiciones apropiadas.

Las aleaciones de acuerdo con el invento contienen de 2 a 6% de niobio, de 0,3 a 0,5% de carbono y de 19 a 33% de cromo. Cuando el contenido en cromo es menor de 24% deberán contener también molibdeno al menos en la cantidad representada por la fórmula

$$\%Mo = 5/8 (24 - \%Cr)$$

y preferiblemente al menos 1% de molibdeno está presente en todas las aleaciones. Cuando el contenido en cromo no es mayor de 30%, el máximo contenido en molibdeno está representado por la fórmula

$$\%Mo = 3,5 + 0,5 (30 - \%Cr)$$

mientras que en aleaciones con más de 30% de cromo el contenido en molibdeno no debe pasar de 3,5%. Las aleaciones pueden contener también de 0 a 0,01% de boro y de 0 a 0,1 % de zirconio siendo el resto níquel, aparte de las impurezas y desoxidantes residuales.

Las fases endurecedoras que se forman en dichas aleaciones permanecen efectivas y no disueltas en gran parte a temperaturas a las que la fase gamma en aleaciones de níquel-cromo endurecidas por titanio y aluminio entra en solución, y desde luego las fases endurecedoras no se disuelven completamente incluso a temperaturas sólo ligeramente por debajo del punto de fusión de las aleaciones. Así aunque las aleaciones del invento pueden no ser tan fuertes como algunas alea-



ciones conocidas endurecidas por fases intermetálicas a temperaturas por debajo de 900°C, retienen alta resistencia a temperaturas de 900°C y superiores a las que estas aleaciones conocidas se debilitan rápidamente. Además, no se endurecen tan rápidamente y extensamente al enfriar desde altas temperaturas como lo hacen las aleaciones endurecidas por fase gamma.

A pesar de la insolubilidad relativa de las fases endurecedoras a altas temperaturas, se puede disolver suficiente cantidad para que tenga lugar una precipitación ulterior sustancial por subsiguiente envejecimiento a una temperatura más baja, y para desarrollar sus propiedades bajo carga de rotura hasta su máxima extensión las aleaciones requieren tratamiento térmico por calentamiento con solución y envejecimiento. Cuanto más alta es la temperatura del calentamiento con solución, mejores son las propiedades bajo carga de rotura después del envejecimiento. Por esto, preferiblemente, la temperatura de calentamiento con solución es al menos de 1125°C, por ejemplo de 1150°C o incluso de 1250°C, pero desde luego no deberá ser tan alta que ocurra una fusión incipiente. Un período apropiado de calentamiento está entre media hora y ocho horas, aunque se pueden utilizar si se desea períodos más largos.

Las aleaciones pueden ser enfriadas desde la temperatura del calentamiento con solución a cualquier velocidad conveniente directamente hasta la temperatura de envejecimiento o hasta una temperatura más baja, convenientemente la temperatura ambiente, seguido por recalentamiento a la temperatura de envejecimiento.

Después de enfriar desde la temperatura de calentamiento con solución hasta la temperatura ambiente, la dureza de las aleaciones, cuando están en forma de una barra de 16 mm de



diámetro o de una chapa, es en general suficientemente baja para permitir que se verifiquen fácilmente la mecanización del material de base en barra y la configuración en frío de la chapa. La velocidad de enfriamiento tiene poco efecto sobre la dureza, pero si se requiere la resistencia bajo carga de rotura más alta, es ventajoso enfriar las aleaciones rápidamente desde la temperatura de calentamiento con solución, por ejemplo por enfriamiento rápido con agua.

El envejecimiento se lleva a cabo de manera apropiada dentro del margen de 750 a 1060°C, por ejemplo a 850°C, durante un tiempo de 1 a 48 horas. La duración del envejecimiento depende de la temperatura, y a 850°C es convenientemente de 16 horas.

Los resultados de numerosos ensayos efectuados sobre aleaciones de diferentes composiciones y reproducidos en tablas de esta memoria muestran que, con el fin de obtener una combinación satisfactoria de propiedades, es importante que el contenido de cada uno de los constituyentes de las aleaciones esté dentro de los márgenes establecidos anteriormente. Las aleaciones utilizadas fueron preparadas fundiendo en aire con una adición convencional de magnesio o calcio, como desoxidante; fueron coladas en lingotes que fueron forjados en forma de una barra de 16 mm de diámetro a partir de la cual se mecanizaron piezas de ensayo apropiadas después de calentamiento con solución durante 2 horas a 1150°C y enfriamiento con aire; y finalmente fueron envejecidas durante 16 horas a 850°C.

Las propiedades bajo carga de rotura fueron determinadas a 900°C y se determinaron las resistencias al impacto Charpy a la temperatura ambiente después de normalizar durante 1000



horas a 850°C para revelar cualquier tendencia de las aleaciones a la fragilización en servicio.

El niobio contribuye de manera importante a la resistencia bajo carga de rotura de las aleaciones. Para una adecuada vida bajo carga de rotura se requiere al menos 2,0% de niobio, mientras que preferiblemente está presente al menos 2,5% y más ventajosamente al menos 3,5%. El aumentar el contenido de niobio por encima del máximo de 6%, sin embargo, conduce a una rápida caída de resistencia bajo carga de rotura, y la resistencia al impacto de las aleaciones decrece también algo según aumenta el contenido en niobio.

Estos efectos están ilustrados por los resultados de la Tabla I, que se refieren a aleaciones que contienen nominalmente 30% de cromo y 0,4% de carbono con cantidades variables de niobio y molibdeno, siendo el resto níquel. Las aleaciones números 2, 3, 5 y 6 son ejemplos del invento, mientras que la aleación número 1, que está exenta de niobio y las aleaciones números 4 y 7, que contienen cada una 7% de niobio, no están de acuerdo con el invento.

20

TABLA I



Propiedades bajo carga de rotura

4,72 kg/mm²/900°C 3,15 kg/mm²/900°C Resistencia

5	Aleación n ^o	Nb (%)	Mo (%)	Vida (horas)	Alargamiento		Resistencia al impacto (kg/cm ²)
					(%)	(horas)	
	1	0	0	-	-	167	-
	2	3	0	151	18	-	4,15
10	3	5	0	492	23	2063	26
	4	7	0	98	51	-	-
	5	2,5	2,5	-	-	2145	30
	6	5	2,5	654	27	>1063 [*]	> 0,7
	7	7	2,5	86	23	-	-

15

* Ensayo no continuado a causa de una velocidad de deformación plástica muy baja.

El carbono es de gran importancia en las aleaciones, ya que desempeña un gran papel para controlar los mecanismos de endurecimiento y de refuerzo. Según se aumenta el contenido en carbono por encima de 0,2%, la vida bajo carga de rotura aumenta rápidamente, pero al mismo tiempo la resistencia al impacto disminuye, y con contenidos en carbono por encima de 0,5% resulta inadecuado. Estos efectos están mostrados claramente por los resultados de la Tabla II, que se refieren a aleaciones que contienen cantidades variables de carbono, niobio y molibdeno juntamente con 30% de cromo, siendo el resto níquel. Las aleaciones números 2, 3, 5 y 6 que son ejemplos del invento, están reproducidas con fines de la comparación con las aleaciones 8 a 12 que no son ejemplos del invento, ya que su contenido en

carbono es demasiado alto o demasiado bajo



TABLA II

Propiedades bajo carga de rotura

4,72 kg/mm²/900°C 3,15 kg/mm²/900°C Resistencia al impacto (kgm/cm²)

Aleación nº	C (%)	Nb (%)	Mo (%)	Vida (horas)	Al. (%)	Vida (horas)	Al. (%)	Resistencia al impacto (kgm/cm ²)
8	0,2	2,9	0	95	32	-	-	5,89
2	0,4	3,0	0	151	18	-	-	4,15
9	0,2	5,1	0	131	31	-	-	2,42
3	0,4	5	0	492	23	-	-	1,90
10	0,6	5	0	95	41	-	-	-
11	0,2	3,0	2,7	-	-	61	48	6,40
5	0,4	2,5	2,5	-	-	2145	30	3,46
12	0,2	5,1	2,8	92	26	-	-	-
6	0,4	5	2,5	654	27	-	-	1,04

20 Para obtener el beneficio de los efectos reforzadores del niobio y del carbono, los contenidos en cromo y en molibdeno deben ser relacionados entre sí. El cromo contribuye a la resistencia a la rotura por esfuerzos de las aleaciones, y en ausencia de molibdeno las aleaciones deben contener al menos 24% de cromo.

25 El cromo contribuye también a la resistencia a la corrosión, y si se requiere la más alta resistencia a la corrosión el contenido en cromo deberá ser alto, a saber al menos de 28%. Por otra parte, con contenidos crecientes en cromo la resistencia al impacto disminuye y si es importante la más alta resistencia al

30 impacto, el contenido en cromo no deberá pasar de 25%. Las alea-

ciones con altos contenidos en cromo son también difíciles de trabajar, y si el contenido en cromo pasa de 33%, no son aptas para ser forjadas.

Se ha encontrado sorprendentemente que aunque el molibde-
5 no no mejora la resistencia bajo carga de rotura de aleaciones que están exentas de niobio, es muy eficaz en las aleaciones que contienen niobio del invento. Cuando el contenido en cromo es menor del 24%, debe estar presente el molibdeno, y con cualquier contenido en cromo se prefiere al menos 1% de molibdeno.
10 Los efectos del cromo y del molibdeno son complementarios y según aumenta el contenido en cromo disminuye la cantidad de molibdeno necesaria para lograr una resistencia dada bajo carga de rotura. Cantidades excesivas de molibdeno hacen que la resistencia bajo carga de rotura caiga de nuevo, y el máximo
15 contenido que puede estar presente disminuye con un contenido creciente en cromo de acuerdo con la fórmula

$$\%Mo = 3,5 + 0,5 (30 - \%Cr)$$

hasta que con contenidos en cromo de 30% y superiores el contenido en molibdeno no debe pasar de 3,5%. Se obtienen las propiedades óptimas bajo carga de rotura cuando los contenidos en
20 cromo y en molibdeno están relacionados entre sí de acuerdo con la fórmula

$$\%Mo = 3,5 + 0,4 (30 - \%Cr)$$

Los efectos, sobre las propiedades bajo carga de rotura
25 y sobre las propiedades de impacto, al variar los contenidos en cromo y en molibdeno están ilustrados por los resultados de la Tabla III que se refieren todos ellos a aleaciones que contienen 0,4% de carbono. La comparación de las aleaciones 1 y 14 (ninguna de las cuales está de acuerdo con el invento) muestra
30 la ineficacia de una adición de molibdeno en ausencia de niobio.

21 SEP 1961

La serie de aleaciones números 3, 6, 15 y las series números 17 a 20 muestran los efectos de aumentar el contenido en molibdeno con contenidos en cromo de 30% y 20%: todas estas aleaciones son ejemplos del invento excepto la número 15 que 5 contenía demasiado molibdeno con 30% de cromo, y la número 17 que contiene sólo 20% de cromo y nada de molibdeno. Cada una de éstas tenía pobres propiedades bajo carga de rotura. El efecto de variar el cromo solamente está mostrado por comparación de las aleaciones 3, 16 y 17.

10

TABLA III

		<u>Propiedades bajo carga de rotura</u>							
		<u>4,72 kg/mm²/900°C</u>				<u>3,15 kg/mm²/900°C</u>			
15	Alea- ción nº	Cr (%)	Nb (%)	Mo (%)	Vida (horas)	Al. (%)	Vida (horas)	Al. (%)	Resis- tencia al impac- to (kgm/cm ²)
	1	30	0	0	-	-	167	-	-
	14	30	0	4,9	-	-	118	24	3,29
	3	30	5	0	492	22	2063	26	1,90
	6	30	5	2,5	654	27	-	-	-
20	15	30	5	5	105	-	-	-	-
	16	25	5	0	431	38	-	-	5,19
	17	20	5	0	103	41	-	-	9,70
	18	20	5	2,5	-	-	-	-	7,96
	19	20	5	5	675	30	-	-	5,02
	20	20	5	7,5	743	26	-	-	2,60

25

Se observará a partir de las tablas precedentes que las mejores propiedades bajo carga de rotura están mostradas por la aleación número 6, y aleaciones preferidas de acuerdo con el invento contienen de 28 a 32% de cromo, de 4,5 a 5,5% de nio- 30 bio, de 2 a 3% de molibdeno, de 0,35 a 0,45% de carbono y el



resto níquel. Una combinación ventajosa de resistencia a la corrosión y de resistencia bajo carga de rotura está mostrada también por aleaciones que contienen de 24 a 33% de cromo, de 2 a 6% de niobio, de 1 a 3,5% de molibdeno, de 0,3 a 0,5% de carbono y el resto níquel.

Es esencial que la aleación contenga tanto niobio como carbono con el fin de formar fases reforzadoras ricas en niobio. Se cree que las buenas propiedades bajo carga de rotura de las aleaciones a temperaturas de 900°C y superiores son debidas a la presencia en forma dispersada de carburo de niobio NbC, con o sin el niobiuro de níquel Ni_3Nb . La fase $Cr_{23}C_6$ está presente frecuentemente y puede también cooperar con las fases ricas en niobio para reforzar las aleaciones, aunque no es muy eficaz sola a altas temperaturas. La importancia de la presencia de fases ricas en niobio está mostrada por los resultados de la Tabla IV, en la cual las aleaciones números 21, 22 y 14, que están exentas de niobio y por lo tanto fuera del invento, son endurecidas por $Cr_{23}C_6$ sólo y tienen vidas bajo carga de rotura relativamente pobres comparadas con la aleación número 3 del invento. Todas estas aleaciones contenían 30% de cromo y 0,4% de carbono.

TABLA IV

Aleación nº	Nb (%)	Mo (%)	W (%)	Propiedades bajo carga de rotura		Fases presentes
				3,15 kg/mm ² /900°C		
				Vida (horas)	Al. (%)	
3	5	0	0	2063	26	NbC, Ni_3Nb $Cr_{23}C_6$
21	0	0	5,0	187	38	$Cr_{23}C_6$
22	0	2,5	2,5	479	10	
14	0	4,9	0	118	24	



En contraste con aleaciones reforzadas por fases intermetálicas que contienen titanio y aluminio, las propiedades bajo carga de rotura de las aleaciones del invento no son mejoradas por adiciones de boro o de zirconio. Si se desea, sin embargo, estos elementos pueden estar presentes en cantidades hasta de 0,01% de boro ó 0,1% de zirconio o de ambos, por ejemplo 0,005% de boro y 0,03% de zirconio. No obstante dichas adiciones perjudican la capacidad de soldadura de las aleaciones, y así el boro y el zirconio preferiblemente no son añadidos para fabricar chapas y otras formas en las que es importante una buena capacidad de soldadura.

El tungsteno no es equivalente al molibdeno en las aleaciones, y su adición no es nunca beneficiosa y es frecuentemente perjudicial tanto para la vida bajo carga de rotura como para la resistencia al impacto. Esto se muestra en la Tabla V en la que la aleación número 3 es comparada con una aleación nominalmente idéntica en su composición excepto en la inclusión de 2,6% de tungsteno, y con la aleación número 6 que contenía 2,5% de molibdeno. Se observará que la vida hasta rotura y la resistencia al impacto son reducidas mucho por el tungsteno, de manera que las aleaciones de acuerdo con el invento están exentas de tungsteno.

TABLA V

Aleación nº	Nb (%)	Mo (%)	W (%)	<u>Propiedades bajo carga de rotura</u>		Resistencia al impacto (Kgm/cm ²)
				<u>4,72 kg/mm²/900°C</u>		
				Vida (horas)	Al. (%)	
3	5	-	0	492	23	1,90
23	5,1	-	2,6	50	40	1,04
6	5	2,5	-	654	27	1,04

30

Se ha encontrado también que el tántalo no es equivalente al niobio en las aleaciones, y el reemplazamiento de parte del niobio por una cantidad equi-atómica de tantalato reduce drásticamente la resistencia bajo carga de rotura. Esto se muestra por los resultados de la Tabla VI, en la que la aleación número 6 es comparada con una aleación nominalmente idéntica excepto en el reemplazamiento de 2,5% de niobio por 5% de tantalato.

10

TABLA VI

Propiedades bajo carga de rotura
4,72 kg/mm²/900°C

Aleación nº	Nb (%)	Ta (%)	Mo (%)	Vida (horas)	Al. (%)
6	5	-	2,5	654	27
24	2,5	5	2,5	78	34

15

Por esto, el tantalato no deberá ser añadido a las aleaciones aunque puede ser tolerado como una impureza en las cantidades que se encuentran comúnmente en forma de impureza en fuentes comerciales de niobio, es decir en cantidades hasta de una décima parte del peso de niobio.

20

Tanto el hierro como el cobalto perjudican las vidas bajo carga de rotura de las aleaciones. Por esta razón las cantidades presentes en forma de impurezas no deberán pasar de 3% de hierro y 2% de cobalto, y preferiblemente ambos estarán sustancialmente ausentes. El silicio perjudica la capacidad de soldadura de las aleaciones. Si éstas requirieren ser soldables, el contenido en silicio no deberá pasar por lo tanto de 0,3%, pero si la capacidad de soldadura no es importante el

30



21
contenido en silicio puede ser tan alto como 0,5% o incluso de 1 ó 2%. Puede estar presente como impureza hasta 1% de manganeso.

Para facilitar el trabajo en caliente de las aleaciones es deseable que éstas contengan pequeñas cantidades residuales de magnesio o de calcio, por ejemplo hasta de 0,035%. Dichas cantidades están presentes comúnmente después de la utilización de estos elementos como desoxidantes en la fusión en aire, y si se emplea la fusión en vacío es también ventajoso añadirlos antes de colar la aleación.

La buena resistencia a la corrosión de una aleación de acuerdo con el invento está mostrada por los resultados de un ensayo en el que una muestra de la aleación número 3 fué semi-sumergida durante 16 horas en un baño fundido de una mezcla de 25% de cloruro de sodio y 75% de sulfato de sodio a 900°C. La pérdida de peso de la muestra fué sólo de 14 mg/cm².

Las propiedades ventajosas de las aleaciones del invento las hacen apropiadas para su utilización a temperaturas elevadas que pueden pasar de 900°C, en la forma de chapas y de componentes fabricados a partir de éstas. Son también útiles para artículos y piezas que requieren una combinación de resistencia mecánica y de resistencia a la corrosión a dichas temperaturas, por ejemplo como partes de hornos de tratamiento térmico, de cintas transportadoras de horno, por ejemplo cintas transportadoras de tela metálica, bandejas para artículos que están siendo tratados térmicamente y similares.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el día 20 de Julio de 1.965, bajo el Nº 30.785/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento para la preparación de una aleación de níquel-cromo, que comprende formar una masa fundida de la aleación, colarla en forma de un lingote que contiene de 2 a 6% de niobio, de 0,3 a 0,5% de carbono, de 19 a 33% de cromo, una cantidad de molibdeno tal que cuando el contenido de cromo es inferior al 24%, el contenido de molibdeno es al menos $\lfloor \frac{5}{8}(24-\%Cr) \rfloor \%$, cuando el contenido de cromo no pasa de 30% el contenido de molibdeno es de 0 a $\lfloor 3,5 + 0,5(30-\% Cr) \rfloor \%$; y cuando el contenido de cromo es mayor de 30%, el contenido de molibdeno es de 0 a 3,5%, de 0 a 0,01% de boro y de 0 a 0,1% de zirconio, siendo el resto níquel aparte de las impurezas, y trabajar el lingote.

10

15

2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha aleación contiene de 24 a 33% de cromo, 2 a 6% de niobio, 1 a 3,5% de molibdeno y 0,3 a 0,5% de carbono, siendo el resto níquel aparte de las impurezas.

20

3º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el contenido de niobio es al menos de 3,5%.

4º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido de cromo es al menos de 28%.

25

5º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha aleación con-



12 JUN

tiene de 28 a 32% de cromo, 4,5 a 5,5% de niobio, 2 a 3% de molibdeno, 0,35 a 0,45% de carbono, siendo el resto níquel, aparte de las impurezas.

5

6º.- Un procedimiento para la preparación de una aleación de níquel-cromo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 JUN 1967.

P.A.

AVS.
23.5.67