

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 21 de julio de 1.966, con el núm. 329.332

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:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ALEACIONES DE  
NIQUEL-CROMO-COBALTO, ENDURECIBLES POR PRECIPITACION"

=====

Las aleaciones ricas en níquel del sistema de níquel-cromo-cobalto, con o sin hierro, son bien conocidas por tener alta resistencia mecánica a elevadas temperaturas, es decir que soportarán una alta carga o esfuerzo durante un periodo de tiempo prolongado antes de que ocurra la rotura. Se produce una útil mejora en la resistencia a alta temperatura por la adición de elementos de aleación, por ejemplo molibdeno y tungsteno, que entran en solución sólida en la composición básica. Sin embargo el mayor efecto de fortalecimiento se obtiene generalmente por la adición de elementos que produ

24 SEP



cen precipitados estables en la matriz rica en níquel de la aleación. Los elementos titanio, aluminio y niobio, que se combinan con níquel individualmente o en combinación para producir precipitados muy estables, son particularmente eficaces para mejorar de esta manera la resistencia a alta temperatura. La resistencia a alta temperatura obtenida aumenta generalmente con la cantidad de precipitado estable producido en la aleación y de esta manera con el contenido en los elementos de adición eficaces.

Para activar la precipitación de las fases estables en la forma y distribución mas beneficiosas para lograr resistencia y ductilidad maximas a altas temperaturas, las aleaciones deben ser sometidas a un tratamiento termico apropiado, que consiste en calentar en solución a una temperatura muy alta para disolver las fases estables, seguido de un envejecimiento a una temperatura mas baja que está por debajo de la temperatura de solubilidad de las fases estables para volver a precipitarlas. La temperatura de envejecimiento depende de la composición de la aleación, pero generalmente cae dentro del margen entre 500 y 1100°C. A temperaturas dentro del margen de envejecimiento la precipitación comienza casi inmediatamente y se manifiesta por un aumento inmediato y progresivo en la dureza de la aleación. La velocidad de aumento de la dureza y la dureza máxima obtenida dependen ambas de la temperatura de envejecimiento pero usualmente aumentan con el contenido en la aleación de los elementos que producen los precipitados estables.

Aunque la formación de precipitados estables mejora la resistencia a alta temperatura de las aleaciones, el



comienzo inmediato de la precipitación y el rápido endurecimiento crean frecuentemente dificultades para fabricar componentes a partir de las aleaciones. Por ejemplo, puede aparecer un marcado endurecimiento en un material forjado durante el enfriamiento desde las temperaturas de trabajo en caliente y durante el enfriamiento de piezas coladas, aumentando así la dificultad de mecanizar las aleaciones en estas formas, particularmente en secciones pesadas cuando la velocidad de enfriamiento es baja y el grado de endurecimiento por precipitación aumenta correspondientemente. También aparecen dificultades cuando es necesario recalentar componentes para mitigar las tensiones internas producidas por el trabajo en frío o por la soldadura durante la fabricación. La presencia de dichas tensiones aumentan la velocidad de endurecimiento de las aleaciones, de manera que se verifica un rápido endurecimiento por precipitación a temperaturas por debajo de las necesarias para mitigar las tensiones internas, y la ductilidad del material puede ser reducida en una extensión que cause una fisuración antes de que se mitiguen las tensiones internas. Este efecto es más marcado con las aleaciones más resistentes que contienen las mayores cantidades de elementos que producen los precipitados estables. Por ello es necesario un cuidado considerable durante la fabricación de aleaciones que endurecen por precipitación especialmente cuando estas son utilizadas en secciones pesadas y son necesario tratamientos para mitigar las tensiones.

El presente invento está basado en el descubrimiento de que controlando cuidadosamente los contenidos de níquel, cromo, cobalto y hierro de la composición de base y utilizando titanio y niobio como elementos endurecedores



en proporciones especiales, se puede retardar el comienzo del endurecimiento por precipitación de las aleaciones, mientras que las fases estables son todavía ya precipitadas por calentamiento mas prolongado en el margen de temperaturas de envejecimiento para dar la alta resistencia deseada a temperaturas elevadas. El tiempo hasta el comienzo del envejecimiento, es decir el tiempo transcurrido antes de que se verifique cualquier aumento significativo en la dureza, puede ser citado como el periodo de incubación, y varia con la temperatura de envejecimiento.

La finalidad en el invento es crear aleaciones que tengan un periodo de incubación de varias horas, ya que las aleaciones en las que se retarda de esta manera la respuesta de endurecimiento por precipitación tienen marcadas ventajas sobre las aleaciones existentes de alta temperatura para componentes de secciones pesadas y piezas fabricadas soldadas o trabajadas en frio. En particular las piezas coladas o piezas trabajadas en caliente pueden ser enfriadas de manera natural sin aumentar de manera significativa su dureza, y los componentes con tensiones internas pueden ser recalentados facilmente a las temperaturas de recocido y se pueden mitigar sus tensiones antes de que comience el endurecimiento por precipitación. Se apreciará, sin embargo, que el periodo de incubación no deberá ser demasiado largo, ya que de otra manera el periodo de calentamiento requerido para envejer de manera satisfactoria las aleaciones seria impracticablemente largo.

Las aleaciones de acuerdo con el invento contienen de 16 a 24% de cromo, de 5 a 35% de cobalto y de 0 a 15% de hierro, con la condición de que  $2 \times (\% \text{ Fe}) + (\% \text{ de Co})$



no exceda de 35 y que  $2 \times (\% \text{ Fe}) + 3 \times (\% \text{ Co})$  no sea menor de 45, de 1 a 2,8% de titanio, de 0 a 4% de niobio y de 0 a 3% de tantalio, con la condición de que  $(\% \text{ Nb}) + 0,5 \times (\% \text{ Ta})$  sea de 2 a 4%, de 0, a 4% de molibdeno y de 0 a 8% de tungsteno, con la condición de que  $(\% \text{ W}) + 2 \times (\% \text{ Mo})$  no exceda de 8,5, carbono en una cantidad que no exceda de 0,15%, de 0 a 0,004% de boro, y de 0 a 0,05% de zirconio, siendo el resto aparte de las impurezas, níquel. El contenido en las impurezas principales, silicio y manganeso, no deberá exceder de 0,5% de cada uno. El silicio perjudica la capacidad de soldadura de las aleaciones y de manera ventajosa es mantenido por debajo de 0,3% y preferiblemente las cantidades de ambos elementos presentes son todo lo pequeñas posibles.

Las aleaciones del invento pueden ser endurecidas por precipitación calentando a temperaturas dentro del margen de 550 a 850°C, y mas ventajosamente de 650 a 750°C. Hablando de manera general, el periodo de incubación deberá ser al menos de 5 horas a 750°C. Por otra parte no deberá exceder de 50 horas. El calentamiento en solución inicial de las aleaciones puede ser llevado a cabo a temperaturas por encima de 950°C, por ejemplo dentro del margen de 1000 a 1100°C.

Es importante que el contenido en cada uno de los constituyentes de las aleaciones esté dentro de los margenes arriba establecidos.

Se han efectuado numerosos ensayos para mostrar los efectos sobre diferentes propiedades de hacer variar la composición de la aleación, y los resultados de estos ensayos estan indicados en las tablas siguientes. En cada caso, las piezas de ensayo fueron mecanizadas a partir de una



bárra forjada de la aleación que había sido calentada en solución durante 1 hora a 1000°C. Los ensayos bajo carga de rotura se llevaron a cabo a 650°C bajo una tensión de 56,7 kg/mm<sup>2</sup> después de envejecer durante 16 horas a 700°C; y se determinaron las vidas bajo carga rotura y los valores del alargamiento en la rotura. Los valores de resistencia al impacto fueron determinados a la temperatura ambiente utilizando una pieza de ensayo de impacto con entalladura que había sido calentada a 650°C durante 10.000 horas; y se determinó el periodo de incubación por medición de dureza sobre muestras calentadas a 750°C durante diferentes periodos de tiempo y templadas rápidamente con agua hasta la temperatura ambiente. El tiempo más corto para dar un aumento en la dureza por encima de la dureza del material tratado en solución y enfriado rápidamente, fue tomado como una medida del periodo de incubación.

Si el contenido en cromo es mayor del 24%, el periodo de incubación es muy corto. Aumenta rápidamente con un contenido decreciente en cromo, resultando muy largo con contenidos en cromo por debajo de 15%. Los resultados de los ensayos sobre una serie de aleaciones con diferentes contenidos en cromo están indicados en la tabla 1. Todas estas aleaciones contenían nominalmente 20% de cobalto, 2% de tungsteno, 1,5% de titanio, 3% de niobio y 0,05% de carbono, siendo el resto níquel, excepto el cromo. La aleación 3 está de acuerdo con el invento, pero las números 1, 2 y 4 no lo están.



TABLA 1

Alea cion. Nº	Cr	Carga de rotura Vida horas. Alar gamiento %		Resistencia al impacto kg-m/cm <sup>2</sup>	Periodo de incu bación (horas)
1	9,3	1	42	15,6	> 100
2	14,9	21	30	9,16	> 100
3	19,9	140	13	5,36	25
4	24,4	210	4,8	3,80	0,5

En la ausencia de hierro, el periodo de incubación es demasiado largo y la vida bajo carga de rotura es demasiado baja si el contenido en cobalto es menor de 15%, mientras que si el contenido en cobalto excede de 35% el periodo de incubación es demasiado corto y la ductilidad bajo carga de rotura es demasiado baja. El reemplazamiento de parte del cobalto por hierro reduce el periodo de incubación, y para un periodo de incubación practicamente util y para propiedades satisfactorias bajo carga de roturalos contenidos es cobalto y hierro deberán cumplir las relaciones.

$$2 \times (\%Fe) + \% Co \leq 35$$

$$y \quad 2 \times (\%Fr) + 3 \times (\%Co) \geq 2$$

Las aleaciones definidas por estas relaciones entran dentro del area ABCA en el dibujo anejo, en el cual los contenidos de niquel, cobalto y hierro están representados graficamente en coordenadas triangulares. Preferiblemente, las aleaciones contienen de 17 a 25% de cobalto y estan sustancialmente exentas de hierro excepto en forma de una impureza, por ejemplo en cantidades hasta de 1%. Las propiedades de una serie de aleaciones que contienen diferentes cantidades de cobalto, hierro



y tungsteno, pero por lo demás todas ellas con la composición nominal de 20% de cromo, 1,5% de titanio, 3% de niobio, 0,05% de carbono y el resto niquel, estan indicadas en la Tabla II.

TABLA II

5	Alea ción No.	W (%)	Fe (%)	Co (%)	Vida car ga de Rotu ras (Horas)	Alarga miento (%)	Resisten cia al impacto (kg-m/cm <sup>2</sup> )	Tiempo de incu bación (horas)
	5	2,50	-	10,2	44	38	5,02	500-100
10	3	2,0	-	20,0	140	13	5,36	25
	6	2,25	-	30,6	414	9,3	5,54	7,5
	7	2,26	-	39,5	875	1,1	4,15	<0,5
	8	2,19	9,7	9,8	85	8,5	5,19	<7,5
	9	2,25	9,4	20,2	455	4,8	4,50	<0,5
15	10	2,15	9,1	30,2	765	6,7	4,15	<0,5
	11	2,67	20,9	0,1	71	4,9	2,25	<0,5
	12	2,89	13	10,7	463	5,3	2,25	<0,5

El tungsteno en las aleaciones es reemplazable total o parcialmente por la mitad de su peso en molibdeno con la condición de que  $(\%W) + 2x(\%Mo)$  sea de 0 a 8,5 . Con valores de  $(\%W) + 2x(\%Mo)$  por encima de 8,5, el periodo de incubación resulta demasiado corto. Para las mejores propiedades bajo carga de rotura las aleaciones contendran preferiblemente uno o ambos elementos de tungsteno y molibdeno de manera que el valor de esta expresión sea al menos de 1. Estos efectos son mostrados por los resultados de ensayo en la tabla III, que se refiere a aleaciones que contienen las cantidades indicadas de tungsteno, molibdeno y cobalto y también (nominalmente) 20% de cromo, 1,5% de titanio, 3% de niobio y 0,05% de carbono, siendo el resto niquel.



TABLA III

Alea ción Nº	W (%)	Mo (%)	Co (%)	Carga de Rotura Vida (Horas)	Alarga miento (%)	Resisten cial al impacto (kg-m/cm <sup>2</sup> )	Tiempo de incu- bación (Horas)
5							
13	-	-	20,3	70	34	4,15	25
3	2,8	-	20,0	140	12	5,36	25
14	5,8	-	19,7	470	18	4,67	7,5
10							
15	2,2	1,2	20,4	260	12	6,05	25
16	2,1	3,1	20,0	340	5	5,70	5
17	-	1,3	20,1	175	23	6,58	25
18	-	4,7	19,9	450	10	7,61	1

15 Las aleaciones numeros 13, 3, 14, 15, 16 y 17 estan de acuerdo con el invento pero la numero 18 con su alto contenido en molibdeno no está dentro del mismo.

20 El periodo de incubación disminuye con un contenido creciente en titanio. Si hay menos de 1% de titanio, este periodo es demasiado largo, mientras que si hay menos de 2,8% este periodo es demasiado corto, y la resistencia al impacto es también muy pobre. Estos efectos estan ilustrados por los resultados de ensayo de la tabla IV, que fueron obtenidos con aleaciones que contenían cantidades variables de titanio tal como e muestran y tambien, (nominalmente) 20% de cromo, 20% de cobalto, 3% de niobio, 2% de tungsteno y 0,05 de carbono, siendo el resto niquel.

25



TABLE IV

Alea ción Nº	Ti (%)	Carga de Rotura vi da (Horas)	Alargamiento (%)	Resisten cial al impacto (kg-m/cm <sup>2</sup> )	Tiempo de incubació (horas)
5					
19	0,05	10	-	16,8	> 100
3	1,45	140	13	5,36	25
20	2,73	140	26	4,15	7,5
10	21	2,85	380	11	1,13 < 0,5

Las aleaciones numeros 3 y 20 estan de acuerdo con el invento, pero las numeros 19 y 21 no lo están.

15 Las fuentes comercialmente disponibles de niobio estan contaminadas comumente con tantalio, y por ello pequeñas cantidades de tantalio estarán presentes normalmente incluso en aleaciones nominalmente exentas de tantalio. Si se desea, el niobio puede ser reemplazado parcialmente o totalmente por el doble de su peso de tantalio, es decir sobre una base de átomo por átomo.

20 Las aleaciones contienen casi inevitablemente pequeñas cantidades de carbono, y preferiblemente está presente al menos 0,03% de carbono para inhibir el crecimiento de los granos. Cantidades de carbono por encima de 0,15% reducen drásticamente la vida bajo carga de rotura de las aleaciones, y preferiblemente el contenido en carbono no excede de 0,1%. El efecto de hacer variar el contenido en carbono está mostrado por los resultados de ensayo en la Tabla V, que se refiere a aleaciones que contienen nominalmente junto con el carbono, 20% de Cr, 20% de Co, 1,5% de Ti, 3% de Nb y 2% de W, siendo el resto niquel.



TABLA V

Aleación Nº	C %	Carga de rotura Vida (Horas)	Alarga miento %	Resistencia al in pacto (kg-m/cm <sup>2</sup> )
5 3	0,055	140	13	5,36
22	0,137	129	13	6,58
23	0,258	1	38	7,27

Las aleaciones numeros 3 y 22 están de acuerdo con el invento para la número 23 con su alto contenido en carbono no lo está.

La ductilidad en ensayos bajo carga de rotura a 650<sup>o</sup> C y la resistencia al impacto de las aleaciones pueden ser aumentadas algo por pequeñas adiciones de boro y de zirconio, hasta de 0,004% y 0,05% respectivamente. Sin embargo la presencia de estos elementos perjudica la capacidad de soldadura de las aleaciones, y preferiblemente el contenido en boro no excede de 0,003% y el contenido en zirconio no excede de 0,02%. No se efectuaron adiciones de boro o de Zirconio a ninguna de las aleaciones ensayadas en las tablas anteriores.

La presencia de aluminio en las aleaciones es altamente perjudicial, ya que incluso pequeñas cantidades de aluminio reducen de manera drastica el tiempo de incubación. Así, el tiempo de incubación de la aleación número 3 fue reducido desde 25 horas a menos de media hora por la adición de solamente 0,5% de aluminio.

Se apreciará que el periodo de incubación para una aleación dada variará algo con la temperatura dentro del margen de las temperaturas de envejecimiento posibles. Por ejemplo, el periodo de incubación de la aleación numero 3 varió con la temperatura tal como se muestra en la tabla VI.



TABLA VI

Temperatura (°C)	Periodo de incubación (horas)
600	50
650	16
5 750	25
850	50

No obstante las aleaciones del invento tienen periodos de incubación mucho mayores que los de las aleaciones de alta temperatura con base de níquel-cromo hasta ahora utilizadas, que son de manera característica de solamente unos pocos segundos.

Las aleaciones del invento son resistentes al ataque corrosivo por una mezcla fundida que consiste en 25% de cloruro de sodio y 75% de sulfato de sodio a 900°C, que simula los efectos corrosivos de las cenizas de carbon. Por ello son apropiadas para piezas, tales como tubos de recalentador, que están expuestas a condiciones altamente corrosivas a temperaturas elevadas. Son también particularmente apropiadas para tuberías de vapor de agua.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 22 de julio de 1.965 n° 31326/65, se acoge a los beneficios del art° 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-



sentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

5 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de aleaciones de níquel-cromo-cobalto, endurecibles por precipitación, caracterizadas porque el contenido de las aleaciones es de 16 a 24% de cromo, de 5 a 35% de cobalto y de 0 a 15% de hierro, estando los contenidos de cobalto y de hierro mutuamente relacionados de manera que  $2 \times (\% \text{ Fe}) + (\% \text{ Co})$  no exceda de 35% y  $2 \times (\% \text{ Fe}) + 3 \times (\% \text{ Co})$  no sea mayor de 45%, de 1 a 10 2,8% de titanio, de 0 a 4% de niobio y de 0 a 8% de tantalio, siendo de 2 a 4% la suma del contenido de niobio y de la mitad del contenido de tantalio, de 0 a 4% de molibdeno y de 0 a 8% de tungsteno, no excediendo de 8,5% la suma del contenido de tungsteno y de dos veces el contenido de molibdeno, 15 carbono en una cantidad que no excede de 0,15%, de 0 a 0,004% de boro y de 0 a 0,05% de zirconio, siendo el resto, aparte de impurezas, níquel.

20 2.- Mejoras según la reivindicación 1, en las cuales el contenido de cobalto es de 17 a 25% y el contenido de hierro no excede de 1%

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 o 2, en las cuales la suma del contenido de tungsteno y de dos veces el contenido de molibdeno es al menos de 1%.

25 4.- Mejoras según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en las cuales el contenido de carbono es de 0,03 a 0,1%

5.- Mejoras según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en las cuales el contenido de boro no excede de 0,003% y el contenido de zirconio no excede de 0,02%

30 6.- Mejoras introducidas en la fabricación de alea-



ciones de níquel-cromo-cobalto, endurecibles por precipitación.

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

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

Madrid,

24 SEP. 1930

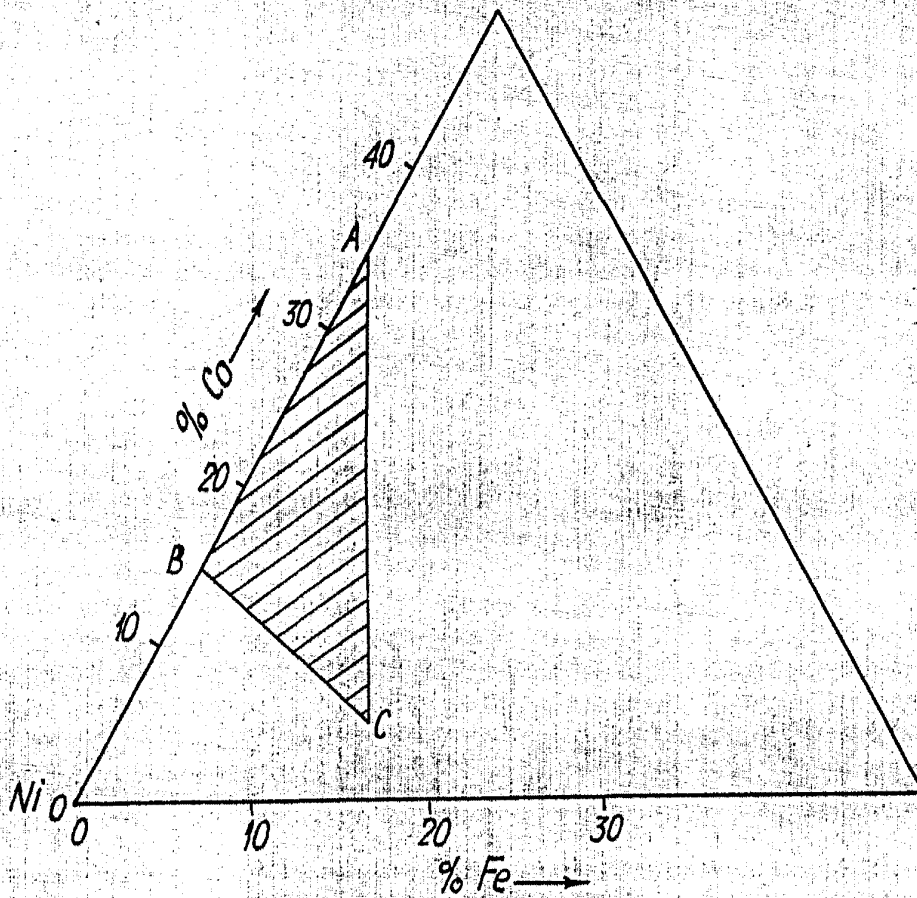
P.A.

Alberto de Elzaburu

Por Fdo.

TRR/.-

24 SEP 1961



*Alberto de Castero*  
Director

**POOR  
QUALITY**