



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	19 A2
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		400.310	
		1.3.72	

P.- 50.258

CERTIFICADO DE ADICION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
5777/71	2.3.71	G. Bretaña
6038/71	4.3.71	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C22C	383.566

54 TITULO DE LA INVENCIÓN
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 383.566", solicitada el 11 de Septiembre de 1.970, por: "Un método de producir un objeto a base de una aleación de cromo-níquel"

71 SOLICITANTE (S)
INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Thames House, Millbank, Londres, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)
Philip James Ennis

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

La presente invención comprende algunas mejoras respecto a la descrita en la solicitud de patente española nº 383.566. En tal solicitud de patente se explicaba que las aleaciones de cromo-níquel que contienen cantidades aproximadamente iguales de cromo y níquel son usadas extensamente en forma de piezas de colada, como artículos a usar en hornos, debido a que son fuertes y resistentes a la corrosión por cenizas de combustible, a temperaturas elevadas. En el estado en que salen de colada tienen una ductilidad por tracción moderadamente buena, según se mide por su alargamiento hasta rotura en un ensayo de tracción. Sin embargo, por exposición prolongada a temperaturas elevadas, en el intervalo de 700 a 900°C, la ductilidad a temperatura ambiente cae rápidamente hasta valores muy bajos. De hecho, las aleaciones se hacen comúnmente tan frágiles, por ejemplo cuando un horno que contenga artículos hechos con ellas es enfriado para reparaciones, que se rompen fácilmente en el curso de retirarlas del horno. Así, aunque el alargamiento según salen de colada de piezas de colada de una aleación con 50% de cromo y 50% de níquel puede ser de 6 a 35%, el calentamiento prolongado a temperaturas de servicio (700 a 900°C) hace que disminuya hasta menos de 1%.

La invención anterior se basaba en el descubrimiento de que la presencia de nitrógeno libre en las aleaciones es causa de esta pérdida de ductilidad a temperatura ambiente tras un calentamiento prolongado, y comprendía piezas de colada de aleación que contenían de 40 a 55% de cromo, no más de 0,3% de nitrógeno, y al menos uno de los elementos niobio, titanio y tántalo, en cantidad

total tal que se combine con todo o sustancialmente todo el nitrógeno y deje sin combinar una cantidad tal que  $\% \text{ Nb} + \% \text{ Ti} + \% \text{ Ta}$  sea al menos 0,2, pero que  $0,5 (\% \text{ Nb}) + \% \text{ Ti} + 0,3 (\% \text{ Ta})$  no exceda de 1, siendo níquel el resto de la aleación, salvo por las impurezas.

Pués bien, los artículos que han sido hechos anteriormente por colada de aleaciones con 50/50 de cromo-níquel han sido solo aquellos que no están sometidos a tensión sustancial alguna, ya que, aunque fuertes, no son lo bastante fuertes para formar piezas que soporten cargas en los hornos. El uso de piezas de colada de estas aleaciones en hornos ha sido limitado a colgaderos, espaciadores y soportes para tubos de recalentamiento, deflectores y (en un caso) soportes de recuperadores de calor, ninguno de los cuales está sometido a tensión sustancial alguna. Hay otros artículos usados en hornos, y también piezas de horno tales como miembros estructurales, que están bajo tensión en su uso, y que sería ventajoso hacer por colada de las aleaciones 50/50, si tuviesen suficiente resistencia a alta temperatura. La tensión a que está sometido cualquier artículo o pieza dado es difícil de determinar, y en algunos casos está simplemente producida por el peso no soportado de un artículo pesado. Sin embargo, los diseñadores especifican requisitos que ha de cumplir una aleación si se hace con ella un artículo dado, y una especificación rígida requiere que las aleaciones soporten una tensión de 4 a 9 hectobares a 700°C durante al menos 10.000 horas, y una tensión de 1 a 2 hectobares a 900°C durante al menos 10.000 horas. Para satisfacer este requisito se han usado hasta ahora aceros de 25% Cr/12%

Ni y 25% Cr/20% Ni de colada y forjados, pero la baja resistencia de estos aceros a la corrosión ha exigido la sustitución frecuente de piezas y artículos de hornos hechos con ellos.

5                    Son ejemplos de tales artículos y piezas solaras desplazables, vigas de hornos, placas tubulares, barras de emparrillado, tubos de colada centrífuga para instalaciones de reformación de etileno, conos de quemadores y conos de radiación. Ninguno de ellos se ha hecho hasta ahora por colada de una aleación 50/50 o similar de cromo-níquel, debido a la inadecuada resistencia a alta temperatura de estas aleaciones, que soportarán 4 hectobares a 700°C solo durante menos de 8000 horas, y 1 hectobar a 900°C también solo durante menos de 8000 horas.

15                    La invención se basa en el descubrimiento de que algunas de las aleaciones de la invención anterior poseen una resistencia totalmente inesperada.

20                    Según la presente invención, unos artículos y piezas de hornos de los que se requiere que soporten una tensión de al menos 4 hectobares a 700°C durante al menos 10.000 horas, y una tensión de al menos 1 hectobar a 900°C durante al menos 10.000 horas, son producidos por colada a partir de aleaciones que contienen de 40 a 55% de cromo, y niobio en cantidad tal que quede sin combinar de 0,2 a 2%, siendo el resto níquel, salvo por las impurezas, que comprenden no más de 0,3% de nitrógeno. Como es bien sabido, el niobio comercial contiene comúnmente tántalo, en cantidad de hasta un décimo del peso total, y los contenidos de niobio dados en esta memoria descriptiva comprenden tales pequeñas cantidades de tántalo.

Para comunicar la alta resistencia con una adecuada conservación de ductilidad a temperatura ambiente, el niobio ha de estar presente en las piezas de colada según la invención en una cantidad tan en exceso respecto a la requerida para combinarse con sustancialmente todo el nitrógeno comúnmente presente como impureza en las aleaciones de cromo-níquel, que queda de 0,2 a 2% de niobio sin combinar. Como se explicó en la anterior solicitud de patente, la ganancia en ductilidad a temperatura ambiente tras exposición prolongada a una temperatura comprendida entre 700 y 900°C se vuelve a perder si hay demasiado niobio, de manera que el contenido de niobio sin combinar no ha de exceder del 2%, y preferiblemente no excede del 1%. Dado que las aleaciones contienen normalmente de 0,05 a 0,2% de nitrógeno cuando son fundidas, y de 0,02 a 0,08% de nitrógeno cuando son fundidas bajo vacío, las adiciones apropiadas de niobio a una masa fundida de cromo-níquel, antes de la colada, son de 0,6 a 2% y de 0,5 a 1%, respectivamente.

Las impurezas de las aleaciones incluyen carbono, que tiende a secuestrar niobio como carburo de niobio y no debía ascender a más del 0,1%.

El hierro es un elemento a veces presente como impureza en las aleaciones de cromo-níquel en cuestión. Así, se puede añadir niobio en forma de ferro-niobio, con el resultado de que también se introduce hierro, pero solo en cantidad tan pequeña que aún sea considerado como impureza. Entre otras impurezas comúnmente halladas en las aleaciones de cromo-níquel se incluyen pequeñas cantidades de manganeso y silicio, así como desoxidantes residuales,

por ejemplo magnesio y aluminio.

En general, las piezas de colada según la invención soportarán tensiones de hasta las que se muestran en la siguiente Tabla I, durante al menos 10.000 horas.

TABLA I

<u>Temperatura, °C</u>	<u>Hectobares</u>
700	9
900	2
1000	0,8

Naturalmente, las piezas coladas soportarán también mayores tensiones durante períodos de tiempo más cortos, por ejemplo más de 900 horas bajo tensión de 17 hectobares a 700°C, y (cuando se hacen con las aleaciones preferidas) más de 100 horas bajo tensión de 6,2 hectobares a 900°C.

A continuación se darán ejemplos de algunas aleaciones con las que se pueden hacer piezas de colada según la invención. Las aleaciones se hicieron fundiendo cargas individuales de 50% de cromo/50% de níquel al aire, bajo una escoria básica de mezcla 3:1 de cal-criolita. Las masas fundidas fueron agitadas a fondo antes de introducir diversas cantidades de niobio en forma de aleación de níquel-niobio que contenía 56,2% de niobio (incluyendo una pequeña cantidad de tántalo) y 43,8% de níquel.

5 Las masas fundidas fueron desoxidadas con 0,15% de alumi-  
 nio y 0,03% de magnesio (añadidos como aleación de níquel  
 -magnesio), antes de la adición de niobio. Las aleacio-  
 nes fueron coladas a 1550°C en moldes a la cera perdida,  
 en forma de barras de ensayo en cuña, que luego fueron  
 mecanizadas a probetas. La siguiente Tabla II muestra  
 los contenidos de cromo y nitrógeno en cada aleación,  
 la cantidad de niobio añadida, y la cantidad de niobio sin  
 combinar en la aleación. En cada caso, el contenido de  
 10 carbono fué menor que 0,02%. También se da a título de  
 comparación una aleación (A) exenta de niobio.

15 TABLA II

<u>Aleación</u>	<u>Cr</u>	<u>N</u>	<u>Nb añadido</u>	<u>Nb sin combinar</u>
1	49,0	0,16	1,5	0,4
2	49,4	0,18	2,0	0,8
3	49,4	0,19	2,5	1,2
20 4	49,2	0,18	1,5	0,24
5	49,3	0,19	2,0	0,69
A	48,0	0,14	-	-

25 Las propiedades de estas aleaciones fueron me-  
 didas bajo diversas tensiones, a diferentes temperaturas,  
 y los resultados se dan en la Tabla III, que muestra las  
 vidas hasta rotura, en horas, y la mínima velocidad de  
 fluencia (MVF), en % por hora.

30 Para permitir la evaluación de propiedades com

parables en un tiempo razonable, las tensiones empleadas en estos ensayos son mucho mayores que aquellas a las que las piezas de colada estarían sometidas en el servicio, y bajo las cuales las piezas de colada según la invención tendrían vidas mucho más largas, de 10.000 horas o más.

TABLA III

Propiedades de tensión-rotura

	<u>17 Hbares/700°C</u>		<u>21,5 Hbares/700°C</u>		<u>6,2 hbares/900°C</u>		<u>2,7 hbares/1000°C</u>
Alea-	Vida	MVF, %	Vida	Vida	MVF, %	Vida	
ción	(horas)	(por hora)	(horas)	(horas)	(por hora)	(horas)	(horas)
1	1653	0,001	371	136	0,015	267	
2	1365	0,002	-	195	0,0025	-	
3	947	—	—	51	—	—	
4	—	—	520	107	—	—	
5	—	—	199	141	—	—	
A	38,6	0,10	10,5	32,5	0,10	31,5	

La ductilidad (alargamiento) a temperatura ambiente de la aleación nº 1 en el estado en que sale de colada es 25%, y tras calentamiento durante 1 hora a 1100°C y 65 horas a 700°C es 12%.

Las piezas de colada según la invención poseen en general excelente resistencia a la corrosión, especialmente en entornos en que se quema aceite combustible de baja calidad, junto con una conservación de ductilidad adecuada tras exposición prolongada en el intervalo de temperatura de 700 a 900°C. Esta ductilidad puede ser mejorada calentándolas en el intervalo de temperatura de 1000 a

1250°C, durante de 1/4 a 4 horas, antes de ponerlas en servicio.

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

15

1a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 383.566, solicitada el 11 de Septiembre de 1.970, por "Un método de producir un objeto a base de una aleación de cromo-níquel", estando previstos estos objetos para empleo como piezas y artículos para hornos, en los que se requiere que soporten una tensión de al menos 4 hectobares a 700°C durante al menos 10.000 horas, y una tensión de al menos 1 hectobar a 900°C durante al menos 10.000 horas, según las cuales dichas piezas y artículos se obtienen por colada a partir de aleaciones que contienen de 40 a 55% de

25

17-3-77

cromo, y niobio en cantidad tal que quede sin combinar de 0,2 a 2% siendo el resto níquel, salvo por las impurezas, que comprenden no más de 0,3% de nitrógeno.

5 2ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª, según las cuales las piezas y artículos para hornos son soleras desplazables, vigas de hornos, placas tubulares, barras de parrilla, tubos obtenidos por colada centrífuga para pirólisis de etileno e instalaciones de reformación, conos de quemadores y conos de re-radiación.

10 3ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, según las cuales el contenido de niobio sin combinar no excede del 1%.

15 4ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 383.566, solicitada el 11 de Septiembre de 1.970, por: "Un método de producir un objeto a base de una aleación de cromo-níquel".

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

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

Madrid, 24. MAR 1977

P.A. Alberto de Elizaburu  
Por Poder,

