



414040
F.C.28-V-75

P.- 54.459

"Precipitation and
Dispersion
Strengthened Fe-Ni-Cr
Alloys"
-PC-1860/SPN/O

Int. Cl.²: C22f

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad británica

establecida en Thames House, Millbank, Londres, S.W.1.,
Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA ALEACION REFOR
ZADA POR DISPERSION Y ENDURECIBLE POR ENVEJECIMIENTO"
(Clase Internacional C22f)

16-5-74.

414848



La presente invención se refiere a la producción de aleaciones a base de níquel reforzadas por dispersión, y trata de un método de producir tal aleación que tiene una combinación de buena resistencia a la corrosión, particularmente a la oxidación, tiene resistencia a esfuerzo-rotura a alta temperatura, y con la que se pueden fabricar artículos con relativa facilidad.

Se ha propuesto que las deseadas propiedades de resistencia a alta temperatura pueden ser obtenidas incorporando un material de fase dispersa, por ejemplo óxido de torio, tanto en metales como en aleaciones. Las aleaciones de níquel-cromo endurecidas y reforzadas por dispersión son conocidas, pero tales aleaciones de níquel-cromo reforzadas por dispersión conocidas, según el leal entender de la solicitante, no se prestan a la producción, en base comercial significativa, de material de chapa muy resistente a la oxidación, a partir de ellas.

Se ha hallado ahora que se puede producir una aleación a base de níquel reforzada por dispersión, que tiene una resistencia a la oxidación y una resistencia a alta temperatura extraordinarias, en forma de chapa y similares, y que con ella se pueden fabricar artículos de diversas formas, con tal de que la aleación

16-5-74.



Preferiblemente se emplea la ruta de aleación mecánica, para producir la aleación tras lo cual es tratada de manera que comprenda granos relativamente gruesos, alargados en una o dos direcciones de trabajo.

5 Preferiblemente, el tratamiento es tal que los granos tienen relaciones entre dimensiones de 3:1 a 100:1, con anchuras medias de 15 a 2000 micras y longitudes medias de 150 a 12.000 micras, siendo el espesor del grano menor que la menor de las dimensiones anchura y longitud.

10 Para mejor entendimiento de la presente invención, y para mostrar cómo puede ser llevada la misma a efecto, se hará referencia ahora, a título de ejemplo, a los dibujos adjuntos, donde:

15 La Figura 1 es un diagrama que representa una interrelación de los constituyentes hierro, aluminio y níquel, en términos de la resistencia a la sulfuración.

20 La Figura 2 es un gráfico que representa la resistencia a la oxidación de las composiciones de aleación preparadas de acuerdo con la presente invención, y la de aleaciones de la técnica anterior, y

25 La Figura 3 es un diagrama que representa la interrelación de los componentes cromo, níquel e hierro de una aleación fabricada según la invención, donde la concentración de cromo se ajusta para tener en cuen-

16-5-74.

414848



ta el contenido de aluminio y titanio en las aleaciones. En el diagrama, el nivel ajustado de cromo, calculado como $Cr + 6 + (Al - 3) + Ti$, tiene en cuenta los efectos del aluminio y titanio sobre las relaciones de fase en el sistema Fe-Ni-Cr. El cromo ajustado se denomina equivalente en cromo o Cr_{eq} .

Una aleación austenítica a base de níquel, endurecible por envejecimiento fabricada de acuerdo con la presente invención, contiene, en peso, 10 a 30% de cromo, 10 a 40% de hierro, estando ventajosamente interrelacionados los tantos por ciento de cromo e hierro de manera que representen un punto sobre o por encima de la línea ABC de la Figura 1 de los dibujos, 3,75 a 6% de aluminio, 0 a 1% de titanio, siendo el resto, salvo impurezas y constituyentes incidentales, níquel en cantidad de al menos 25%, y al menos un material de fase dispersa refractario, en cantidad pequeña pero eficaz, por ejemplo 0,2 ó 0,3% en volumen, suficiente para comunicar una resistencia mejorada a esfuerzo-rotura a temperaturas del orden de 1038 ó 1093°C, teniendo el material de fase dispersa un tamaño de partícula fino, preferiblemente un tamaño medio de partícula de 5 a 500 milimicras.

Las aleaciones de la invención combinan endurecimiento por precipitación y dispersión, y propor-

16-5-74.



cionan una buena combinación de alta resistencia mecánica y resistencia a sulfuración y oxidación, a temperaturas de hasta al menos 1093°C, al tiempo que proporciona una ductilidad relativamente alta, lo que contribuye a la fácil fabricación de artículos con la misma.

A llevar la invención a la práctica se ha de tener cuidado respecto a la cantidad respectiva de los constituyentes requeridos, antes descritos.

El aluminio sirve generalmente para comunicar resistencia a la oxidación a la aleación, resultando de la formación de una capa fuertemente adherente de óxido a base de Al_2O_3 en la superficie de la aleación, por exposición a un ambiente oxidante. La capa de óxido inhibe la oxidación de las regiones sub-superficiales, y es extremadamente estable. En general, se consigue buena resistencia a la oxidación con contenidos preferidos de aluminio de al menos 4,1 a 4,3% y más, consiguiéndose una resistencia extraordinaria a niveles de aluminio más preferidos de 5% o más, reflejándose esto en la Figura 2 por las Aleaciones 1, 2 y 3, que se describen más adelante. El nivel de aluminio puede ser menor que 4%, por ejemplo 3,9%, pero sacrificando la resistencia a la oxidación. El nivel de aluminio no debe caer por debajo de 3,75%. Además, las aleaciones producidas según la invención presentan gran uniformidad, es decir,

16-5-74.

414846



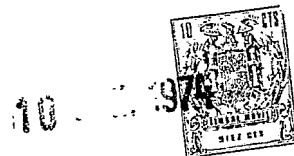
homogeneidad, de composición, incluso con las sustanciales cantidades de aluminio que están presentes.

5 Cuando la carga de polvo inicial es aleada mecánicamente bajo condiciones que permiten la oxidación de algo de aluminio, el aluminio debe ser ajustado para compensar tal dilución, de manera que el aluminio metálico no esté por debajo del mínimo nivel de aluminio deseado. Sin embargo, es deseable limitar el tanto por ciento de aluminio metal a menos de 6%, para minimizar la posibilidad de precipitar grandes cantidades de fases ricas en aluminio que puedan causar fragilización. Un intervalo global muy satisfactorio es de 4,3 a 5,5% de aluminio y más preferiblemente de 4,5 a 5,5% de aluminio.

15 El cromo y el hierro se consideran juntos. El cromo es importante porque comunica resistencia a la sulfuración a la aleación, variando generalmente la resistencia a la oxidación en función del contenido de cromo. Preferiblemente debería haber al menos 12% de cromo. Para conseguir el nivel de resistencia a la sulfuración considerado en esta invención, el nivel de cromo en las aleaciones de la técnica anterior habría tenido que ser excesivamente alto. Sin embargo, las cantidades incontroladas de cromo podrían ser perjudiciales, y en las aleaciones de la presente invención se controla

25
16-5-74.

414848



el contenido de cromo. A título de explicación se hace referencia a la Figura 1, en la que se observará que las aleaciones de níquel-cromo por debajo de la curva ABC presentan una resistencia a la sulfuración relativamente baja. Para descubrir si una aleación se halla por encima o por debajo de la curva ABC solo es necesario considerar los valores de % de Cr y % de Fe en la Figura 1. Así, en una aleación de bajo contenido de hierro, por ejemplo una aleación que contenga menos de 15% de hierro, debe haber presente más de 25% de cromo para que la resistencia a la sulfuración sea alta. En una aleación que contenga más de 15% de hierro el contenido de cromo ha de estar correlacionado con el contenido de hierro. Por ejemplo, para un contenido de hierro de 35 ó 37%, el contenido de cromo puede ser tan bajo como 15 ó 13%, respectivamente, y la aleación tendrá aún buena resistencia a la sulfuración.

Aunque la explicación pueda no ser entendida completamente, se ha hallado que las cantidades controladas de hierro en las aleaciones reforzadas por dispersión según la presente invención proporcionan inesperadamente las significativas ventajas de una resistencia a la sulfuración marcadamente mejorada, lo que a su vez permite el uso de mucho menos cromo, y una aptitud mejorada de la aleación para ser trabajada. La presen-

16-5-74.

414848

10 21



5 cia de hierro en la cantidad especificada comunica tam-
 bién aptitud para la fabricación de artículos, es decir,
 aptitud para doblar, dar forma, estirar, a la aleación,
 permitiendo así la conformación en frío de la aleación
 en diversas formas. Además, la presencia de hierro en
 cantidades controladas retrasa o reduce la respuesta
 global de endurecimiento de la aleación. Un contenido
 de hierro de al menos 15%, por ejemplo 20 ó 25%, y has-
 ta aproximadamente 33 ó 35%, es particularmente ventajo
10 so. Como se ha indicado antes, el hierro y el cromo de-
 ben estar correlacionados para que den un punto sobre
 de la curva ABC de la Figura 1 o encima de ella.

 Es sabido que a temperaturas intermedias,
 es decir, en el intervalo de aproximadamente 650 a 815°C,
15 y a ciertos niveles de concentración en un sistema de
 aleación Ni-Fe-Cr, el cromo puede inducir la formación
 de las fases ricas en cromo alfa prima (cúbica centra-
 da en el cuerpo) y sigma (tetragonal). Estas dos fases
 son muy duras y pueden fragilizar severamente a las
20 aleaciones del tipo general de las preparadas de acuer-
 do con la presente invención. Por esta razón se han con-
 siderado tradicionalmente indeseables las composiciones
 en las que se pueden formar estas dos fases, particular-
 mente la fase sigma. Se ha hallado que es posible hacer
25 mínima la formación de las fases alfa prima y sigma, en

16-5-74.

414848



las aleaciones preparadas de acuerdo con la invención, por ajuste adecuado de los niveles de hierro, cromo, aluminio y titanio. También se ha hallado que en las aleaciones de la invención la fase alfa prima y/o sigma pueden ser toleradas en cierta medida, siempre que no sean excesivas. Estas aleaciones se definen con referencia a la Figura 3.

La Figura 3 es un diagrama de fases pseudo-ternario a 704°C, de aleaciones de Ni-Cr-Fe que contienen 4 a 6% de aluminio y 0,5% de titanio. El cromo, según se ha descrito antes, se da en equivalentes de cromo, y es igual al % en peso de cromo + 6 + (% en peso de aluminio - 3) + % en peso de titanio. En esta ecuación está implícita la suposición de que el primer 3% de aluminio tiene un efecto doble que el de 3% de cromo, y de ahí el valor 6 de la ecuación. A más de 3% de aluminio, parece que el aluminio es equivalente al cromo en afectar a la estabilidad de fase, y de ahí el término (Al-3). El titanio parece ser equivalente al cromo en afectar a la estabilidad de fase.

Con referencia a la Figura 3, las aleaciones preparadas de acuerdo con este aspecto de la invención tienen una composición en hierro y equivalente de cromo que cae dentro de los límites de WXYZW, y un contenido de níquel no menor de 25%. Tales aleaciones, que

16-5-74.

414848



como se ha indicado antes, comprenden además una cantidad eficaz de un material de fase dispersa refractario, tienen una resistencia a la oxidación y resistencia a alta temperatura adecuadas.

5 Como se ha descrito antes, las fases sigma y alfa prima pueden ser toleradas en cierta medida, y estas fases se formarán en algunas de las aleaciones que tienen una composición de Fe-Cr_{eq} dentro del área dada limitada por WXYZW. En varias realizaciones preferidas de la invención se reduce al mínimo la posibilidad de formar fases sigma y/o alfa prima por ajuste adecuado de los componentes metálicos.

10 Así, el límite MVDUN de la Figura 3 separa aleaciones, en términos de componentes metálicos, en las que la tendencia a formar alfa prima y sigma se ha reducido al mínimo o posiblemente no existe (es decir, por debajo de MVDUN), de las aleaciones en las que se puede formar algo de alfa prima o sigma, aunque en límites tolerables. Así, en el área dentro del límite

15 te VDUZYV se reduce al mínimo la tendencia a formar las fases alfa prima o sigma. Para reducir al mínimo la posibilidad de formar fase sigma, el contenido de hierro no ha de exceder el límite DE (37% de Fe) cuando los equivalentes de cromo exceden de MVDUN. Los componentes

20 metálicos de las aleaciones que caen dentro de es-

25

16-5-74.

414848



5 te último sistema están limitados por DEWUD. Tales aleaciones pueden formar una cantidad tolerable de alfa prima, pero la tendencia a formar sigma es limitada o no existe. En general, en las aleaciones que caen dentro del límite DEWZYVD, la tendencia a formar fase sigma es tá inhibida o no existe.

10 Además, el contenido de hierro en las aleaciones preparadas de acuerdo con la invención puede ser tan alto como 40 ó 50%, con tal de que el nivel de equivalentes de cromo se ajuste correspondientemente. Además, cuando los contenidos de cromo y aluminio exceden de 15 y 3,75%, respectivamente, el tanto por ciento de hierro no debe exceder de 35% para inhibir la formación de fase sigma por exposición a altas temperaturas.

15 Se emplean mayores cantidades de aluminio y cromo con menor contenido de hierro, por ejemplo tanto como 38% de Cr_{eq} cuando el contenido de hierro es 10%.

20 El límite RST de la Figura 3 es comparable al límite ABC que se muestra en la Figura 1, ajustado adecuadamente en cuanto a los equivalentes de cromo. Por tanto, en la Figura 3, las composiciones que caen encima de RST serán más resistentes a la sulfuración que las que caen por debajo. Así, en una realización preferida de la invención la composición de los

25 componentes metálicos del sistema de aleación cae den-

16-5-74.

414848



tro del límite EWTSRYVDE de la Figura 3. Este área se muestra como sección rayada del diagrama de la Figura 3. Tales aleaciones se caracterizan por su resistencia a la oxidación y sulfuración, y una tendencia reducida al mínimo a formar fase sigma.

Una aleación por lo demás fabricada de acuerdo con la invención, pero exenta o con poco hierro, tiende a experimentar rápidas y fuertes reacciones de envejecimiento con formación de Ni_3Al , la fase gamma prima. La adición de hierro en las cantidades requeridas aparentemente neutralizada algo o suprime el efecto de reforzamiento de esta reacción de precipitación, y posiblemente el grado de la reacción, mejorando así la aptitud para el trabajado.

En cualquier caso, las probetas cortadas de chapa de 3,2 milímetros de espesor, producida a partir de una aleación exenta de hierro que contiene 14,8% de cromo, 4,6% de aluminio, 0,41% de titanio, 0,22% de óxido de ytrio, el resto esencialmente níquel, son muy rígidas, extremadamente difíciles de doblar, y se fracturan fácilmente cuando han sido dobladas, tras haber sido tratadas en solución a, por ejemplo, 1093 a 1315°C, durante 15 ó 30 minutos o más, y haber sido enfriadas al aire, mientras que unas probetas similares, de una aleación que contiene hierro, fabricada de acuerdo con

16-5-74.

414848



la invención, que contiene 31,9% de hierro, 17,9% de
cromo, 4,9% de aluminio, 0,45% de titanio, 0,25% de óxi
do de ytrio, el resto níquel, fueron dobladas fácilmen
te sobre sí mismas sin fractura, tras un tratamiento en
5 solución y enfriamiento al aire similares.

Como se ha mencionado antes, se ha deter
minado además que se consiguen unas propiedades muy bue
nas de resistencia a alta temperatura con bajos conteni
dos de fase dispersa, por ejemplo, aproximadamente 0,5%
10 en volumen. Esto fue afortunado, ya que a mayores nive
les de al menos ciertas fases dispersas la aptitud para
fabricar artículos, aunque adaptable, fue afectada adver
samente. En cualquier caso, se obtiene una aptitud per
feccionada para fabricar artículos con los tantos por
15 ciento reducidos de fase dispersa, pero sin estropear
sustancialmente la vida de esfuerzo-rotura a muy altas
temperaturas, por ejemplo 1040 a 1093°C. Se pueden em
plear mayores niveles de fase dispersa, incluyendo has
ta 2 ó 3% en volumen o más, por ejemplo 5 ó 10%, pero
20 acosta de la aptitud para el trabajado. Por ejemplo, las
chapas o placas, que comprenden granos gruesos que fue
ron alargados en dos direcciones (es decir, en general
elípticos) y que contienen por término medio 35% de hie
rro, 18,5% de cromo, 4,2% de aluminio, 0,45% de titanio
y 0,65% en peso (1% en volumen) de óxido de ytrio como
25

16-5-74.

414848



fase dispersa, el resto níquel, presentaron altas resistencias a esfuerzo-rotura a 1093°C, es decir, vidas de 100 horas a esfuerzos del orden de 72,4 MN/m², pero fue algo difícil la fabricación de artículos con ellas.

5 Un contenido reducido de fase dispersa me
jó la aptitud para fabricación de artículos y, sor-
prendentemente, proporcionó también excelentes resisten-
cias de esfuerzo-rotura. Específicamente, con las pla-
cas que tienen una composición nominal de aleación de
10 33% de hierro, 18% de cromo, 5% de aluminio, 0,45% de
titanio, y 0,25% en peso (aproximadamente 0,5% en volu-
men) de óxido de ytrio como fase dispersa, el resto de
níquel, y que tienen granos en general elípticos (vis-
tos en dos dimensiones), se pudieron fabricar artículos
15 con relativa facilidad, y presentaron vidas en esfuerzo-
rotura a 1093°C de 100 horas, a cargas de 41,1 a 48,3
MN/m². Desde luego, el elevado orden de resistencia a
temperatura elevada que se puede conseguir con composi-
ciones preparadas de acuerdo con la presente invención
20 se demuestra adicionalmente por una aleación de grano
similarmente grueso, que contiene nominalmente 33% de
hierro, 18% de cromo, 5% de aluminio, 0,4% de titanio,
0,35% (aproximadamente 0,5% en volumen) de óxido de lan-
tano como material de fase dispersa, el resto de níquel,
25 teniendo la aleación una vida de 100 horas en esfuerzo-

16-5-74.

414848



-rotura a 1093°C, y una carga de 58,6 MN/m², pudiendo fabricarse artículos también con relativa facilidad con esta composición.

5 Es muy beneficioso que la fase dispersa tenga un tamaño medio de partícula de 5 a 500 milimicras, preferiblemente de 10 a 100 ó 150 milimicras. En general, los tantos por ciento altos de hierro, por ejemplo 35%, son preferidos con los contenidos relativamente altos de fase dispersa, por ejemplo 2% en volumen, para aliviar los problemas de aptitud para el trabajado que se originan por los altos niveles de fase dispersa. Entre los materiales de fase dispersa adecuados se incluyen aquellos con puntos de fusión de al menos 1370°C y energías libres de formación de menos 120 kcal por 10 átomo gramo de oxígeno, o más negativas, a 1000°C, por ejemplo los óxidos de tierras raras tales como óxido de lantano, óxido de ytrio y óxido de cerio, óxido de torio, alúmina y óxido de magnesio. Se considera que el 15 óxido de lantano y el óxido de ytrio son materiales de fase dispersa superiores, ya que cada uno parece mejorar la resistencia a la corrosión y otras propiedades de la aleación. 20

25 Cuando la aleación contiene cantidades sustanciales de nitrógeno, por ejemplo aproximadamente 0,004% en peso o más, es ventajoso incluir al menos una 16-5-74.

414843



10

cantidad de titanio suficiente para que se combine con
sustancialmente todo el nitrógeno, minimizando así los
efectos adversos del nitrógeno sobre la ductilidad en
frío de la aleación. El contenido de titanio no excede
5 de 1%, siendo satisfactorio de 0,1 a 0,6% de titanio
para la mayoría de las situaciones. Por ejemplo, alean-
do mecánicamente bajo atmósfera de nitrógeno-0,7% de
oxígeno durante aproximadamente 20 horas se produce un
contenido de nitrógeno de 0,1 a 0,15%, de manera que se
10 ría deseable de 0,4 a 0,6% de titanio para neutralizar
eficazmente el nitrógeno, formando un nitruro estable,
por ejemplo TiN. Además del titanio, otros materiales
formadores de nitruro estable que pueden ser añadidos a
la aleación son hasta 0,3% de zirconio, hasta 1% de nio-
15 bio, y hasta 0,5% de silicio. Cuando se busca un conte-
nido mínimo de nitrógeno, el polvo puede ser aleado me-
cánicamente bajo atmósfera de argon-oxígeno. Entre los
constituyentes incidentales se pueden incluir mangane-
so, cobalto, molibdeno, wolframio y/o tántalo, en can-
20 tidades y combinaciones que no fragilicen ni perjudi-
quen significativamente a la aptitud de las aleaciones
para ser trabajadas.

Entre las impurezas que pueden estar pre-
sentes se incluyen, por ejemplo, hasta 0,03% de cada
25 uno de los elementos azufre y fósforo, y hasta 0,5% de

16-5-74.

414848



10

cobre.

La producción de la aleación de acuerdo con la presente invención se efectúa ventajosamente aleando mecánicamente, es decir, moliendo con alta energía, una carga de polvo de la composición deseada, de manera que los constituyentes iniciales del polvo sean interdispersados, desmenuzados y soldados entre sí para proporcionar partículas compuestas. La carga de polvo puede comprender polvos elementales y/o aleados, generalmente de tamaño fino que no exceda de 1,7 micras de tamaño. El aleado mecánico se describe en general en la patente española nº 370.910. El procedimiento de aleado mecánico se efectúa de manera que se produzcan partículas de polvo compuestas forjadas, endurecidas por trabajado hasta una dureza de al menos la media de las durezas de base y saturación de la composición de partícula, y que tengan una estructura interna cohesiva, no porosa, en la que los constituyentes, incluyendo el material de fase dispersa inicial, estén íntimamente unidos para proporcionar una interdispersión homogénea de fragmentos desmenuzados de los constituyentes de partida, correspondiendo la composición de las partículas individuales de polvo compuestas al producto de aleación final. El aleado mecánico se efectúa beneficiosamente en tal magnitud que los polvos compuestos presentan sustan

16-5-74.

414848



10
5 cialmente la dureza de saturación. Tales polvos compues-
tos tienen una sustancial homogeneidad de composición,
estando las partículas de dispersión distribuidas de
forma sustancialmente uniforme por todas las diversas
partículas de polvo compuestas, a separaciones medias
que no exceden de 1 micra.

10 El aleado mecánico se puede efectuar bajo
condiciones secas en un molino de alta energía, tal co-
mo por ejemplo el aparato de atrición Szegvari. Las con-
diciones de molienda preferidas con un aparato de atri-
ción Szegvari de 15 litros son aproximadamente 16 a 24
horas con una velocidad de impulsor de aproximadamente
250 a 350, por ejemplo 290 rpm, usando una atmósfera de
15 nitrógeno-0,7% de oxígeno, y bolas de acero de 9,5 milí-
metros de diámetro, presentes en cantidad suficiente pa-
ra proporcionar una relación en peso entre bolas y pol-
vo de aproximadamente 15:1 a 20:1.

20 El polvo aleado mecánicamente puede ser
consolidado luego en caliente, por ejemplo, por extru-
sión en caliente o compactación en caliente. En general,
la consolidación del polvo puede ser efectuada por ex-
trusión de polvo mantenido en un recipiente metálico,
por ejemplo de acero, a una temperatura comprendida en-
tre 980 y 1205°C, por ejemplo 1066°C, con una relación
25 de extrusión de aproximadamente 5:1 a 20:1, por ejemplo
16-5-74.

414848



10 JUN 1974

10:1. El material consolidado puede ser extensamente trabajado en caliente, por ejemplo laminado en caliente en un intervalo de temperaturas de 980°C ó 1040°C a 1200°C ó 1260°C, para proporcionar reducciones en caliente de hasta 75 ó 90% o más. La aptitud del material consolidado para ser trabajado en caliente se presta fácilmente a la producción de chapa, fleje u otras formas de laminación reducidas en caliente. El producto trabajado en caliente es sometido luego a engrosamiento del grano por calentamiento hasta una temperatura de recristalización secundaria suficientemente alta, por ejemplo del orden de 1205°C ó 1315°C, y por debajo del punto de fusión incipiente de la aleación, para engrosar los granos. Es importante que el producto consolidado sea trabajado suficientemente para comunicarle energía que sea adecuada para proporcionar una recristalización secundaria por subsiguiente tratamiento térmico. Si el producto es trabajado demasiado se producirán granos gruesos sustancialmente de ejes iguales, mientras que demasiado poco trabajo produce una estructura de grano de ejes iguales relativamente fina.

El producto de grano engrosado puede ser sometido luego a otras operaciones de trabajado en caliente y tratamiento térmico, con los límites anteriores, sin dejar que se pierda la estructura de grano recr-

16-5-74.

414848



talizado secundariamente que confiere a la aleación buenas propiedades a alta temperatura.

5 La aleación consolidada es tratada de manera que conste de granos relativamente gruesos alargados en una o dos direcciones de trabajo y que tengan relaciones de dimensiones, cuando son vistos en dos dimensiones, de 3:1 a 100:1, con anchuras medias de 15 a 2000 micras y longitudes medias de 150 a 12.000 micras, siendo los espesores de grano menores que la menor de las dimensiones longitud y anchura.

10 Los granos alargados en dos dimensiones (es decir, en general elípticos) pueden ser producidos trabajando la aleación en dos direcciones, por ejemplo laminando transversalmente a una temperatura elevada, estando dispuestos los dos ejes mayores de los granos longitudinal y transversalmente en el plano de laminación, mientras que los granos alargados en una sola dirección, es decir, los granos fibrosos, pueden ser producidos por trabajado en una dirección.

15 20 Un polvo aleado mecánicamente producido de acuerdo con la presente invención comprende partículas individuales de sustancial dureza de saturación, y comprende, en peso, 10 a 50% de hierro, 3,75 a 6% de aluminio, 10 a 30% de cromo, 0 a 1% de titanio, siendo el resto, salvo impurezas y constituyentes incidentales,

25
16-5-74.

414848

10 111



74 micras, de níquel-16,5% de aluminio-28% de titanio;
1200 gramos, de tamaño menor de 147 micras, de polvo
de hierro de gran pureza; 435 gramos, de tamaño menor
de 74 micras, de aleación principal de níquel-46% de
5 aluminio; y 10,6 gramos de óxido de ytrio que tiene un
tamaño medio de 25 milimicras. La carga de polvo para
la Aleación 2 contenía 1431 gramos del níquel carbonilo,
1095 gramos del ferrocromo de bajo contenido en carbono,
73 gramos de la aleación principal de níquel-16,5% de
10 aluminio-28% de titanio, 1200 gramos del hierro de gran
pureza, 435 gramos de la aleación principal de níquel-46%
de aluminio, y 15 gramos de óxido de lantano que tenía
un tamaño medio de 40 milimicras. La atmósfera de nitró
15 geno-oxígeno retrasó la soldadura de los polvos y permi
tió un tratamiento adecuado para obtener polvos compues
tos que tenían composición y estructura homogéneas a
200 aumentos, incluyendo una distribución relativamente
uniforme de las partículas de fase dispersa. El polvo
compuesto de la Aleación 1 tenía un contenido total de
20 oxígeno de aproximadamente 0,63%.

Los polvos aleados mecánicamente fueron
luego enlatados individualmente en latas de acero al
carbono, de 76,2 milímetros de diámetro, cerradas hermé
ticamente, y fueron extruidos a 1066°C con una relación
25 de extrusión de 10:1, y unos trozos de los extruidos

16-5-74.



fueron subsiguientemente laminados en caliente a 1066°C, hasta placas de 3,2 milímetros de espesor, siendo la reducción total equivalente a una extrusión con una relación de aproximadamente 22:1. Las placas fueron sometidas luego a engrosamiento de grano por calentamiento a 1315°C durante aproximadamente una hora. Unos trozos cortados de cada placa, Aleaciones 1 y 2 según la invención en la Tabla I, así como la Aleación comercial A, fueron ensayados a 927°C para determinar la resistencia a la sulfuración en una solución fundida de 99% de Na_2SO_4 -1% de NaCl. Este medio, aunque severo, fue usado para simular la corrosión según se ve en máquinas de turbinas de gas como resultado de la conversión de sal marina introducida. Bajo tales condiciones de servicio, el Na_2SO_4 se condensa sobre partes de la turbina y causa una forma catastrófica de corrosión, llamada sulfuración. Los resultados de los ensayos de sulfuración se muestran en la Tabla I.

16-5-74.

16-5-74.

TABLA I

Aplicación no	<u>ENSAYO DE SULFURACION</u> Composición (% en peso)	Penetración total (micras)	
		Exposición de 16 h	Exposición de 100 h
1	31,9Fe-17,9Cr-4,9Al-0,45Ti-0,25Y ₂ O ₃ -resto Ni	25,4	< 25,4
2	32,3Fe-18Cr-4,9Al-0,38Ti-0,29La ₂ O ₃ -resto Ni	< 25,4	< 25,4
A (1)	21Cr-1,5Co-9Mo-0,6W-19Fe-0,10-resto Ni	< 25,4	> 3810

(1) Composición nominal

414848



414840

10 111



5 Puede verse en la Tabla I que las Aleaciones 1 y 2 fabricadas de acuerdo con la presente invención son ampliamente superiores a la aleación comercial, bajo las anteriores condiciones de sulfuración a largo plazo.

EJEMPLO II

10 Una carga de polvo de sustancialmente la misma composición que la de la Aleación 1 del Ejemplo I fue aleada mecánicamente y extruída de la manera descrita en el Ejemplo I, comprendiendo la extrusión un material que está dentro de la presente invención y se designa como aleación 3 en la siguiente Tabla II. El

15 polvo compuesto de la Aleación 3 tenía un contenido total de oxígeno de aproximadamente 0,62%. Otros trozos de los extruídos de las Aleaciones 1 y 2, así como trozos del extruído de Aleación 3 fueron laminados en caliente a 1066°C hasta chapas de 3,2 milímetros de espesor, y sometidos a engrosamiento de grano por calentamiento a 1315°C durante 1 hora. Unos trozos cortados de

20 estas chapas de 3,2 milímetros de espesor, y trozos de las Aleaciones B, C y D comerciales, que se muestran en la Tabla II, fueron sometidos a ensayo de la resistencia a la oxidación por ciclos de temperatura a intervalos de 24 horas, durante un período de 288 horas a

25 1260°C, en aire-5% H₂O, representándose los resultados

16-5-74.

414848

10 JUN 1974



5 en la Figura 2 y mostrándose en la Tabla II. Las Aleaciones B, C y D, no preparadas de acuerdo con la invención, se incluyen en la Tabla II para comparación. El ciclo de temperatura de 24 horas comprendía 23 horas de exposición a temperatura elevada, es decir, 1260°C, seguidas por 1 hora de enfriamiento en aire tranquilo. La eliminación de la costra de oxidación de las diversas piezas fue efectuada con una unidad de limpieza por abrasión, usando alúmina de 50 micras de tamaño de partícula impulsada por dióxido de carbono, efectuándose la eliminación de la costra hasta que se eliminó todo el óxido y se dejó el metal expuesto.

10

16-5-74.

TABLA II

Aleación nº	Composición (% en peso)	Cambio de peso (mg/cm ²)	
		Sin eliminación de costra	Con eliminación de costra
1	31,9Fe-17,9Cr-4,9Al-0,45Ti-0,25Y ₂ O ₃ -resto Ni	-0,6	-1,4
2	32,3Fe-18Cr-4,9Al-0,38Ti-0,29La ₂ O ₃ -resto Ni	-1,5	-2,4
3	33,1Fe-17,2Cr-5,1Al-0,43Ti-0,25Y ₂ O ₃ -resto Ni	-12,4	-14,5
B(1)	22Ni-22Cr-14W-1,5Fe-0,75Mn-resto Co	+100,2(2)	-
C(1)	25Cr-10Mo-resto Ni	-153,2(2)	-
D(1)	20Cr-2ThO ₂ -resto Ni	-31,1(3)	-37,3

(1) Composición nominal

(2) Resultado de ensayo a 120 horas-retirado del ensayo debido a gran formación de costra de oxidación

(3) Muy fuerte erosión de los bordes.

414848



414848

10



5 En la Figura 2 y la Tabla II puede verse que las Aleaciones 1, 2 y 3 presentaron muy buena resistencia a la oxidación, en comparación con las Aleaciones B, C y D. La excepcional resistencia a la oxidación de las Aleaciones 1, 2 y 3 es particularmente significativa, dado que se considera que el ensayo de resistencia a la oxidación de materiales en forma de chapa es un ensayo particularmente severo, debido a efectos de borde.

10 Las Aleaciones 1 y 2 formaron una costra adherente con poco cambio de peso, incluso después de 288 horas, mientras que la Aleación 3 mostró inicialmente alguna pérdida de costra, pero luego formó una costra adherente con poco cambio de peso, sin que ninguna de estas aleaciones mostrase tendencia alguna hacia una oxidación catastrófica durante el período de ensayo. En comparación, las Aleaciones B y C (Figura 2) presentaron una oxidación catastrófica tras un período menor de 96 horas y la Aleación D presentó una pérdida de peso continuamente en aumento, entre 120 y 288 horas.

15 20 Un trozo cilíndrico de 4,8 milímetros de diámetro y 19,1 milímetros de longitud de otra aleación a base de níquel que contiene, en peso, 36,0% de hierro, 18,4% de cromo, 0,49% de titanio, 0,64% de óxido de ytrio, pero solo 3,9% de aluminio, fue sometido al en-

25 16-5-74.



5 sayo de resistencia a la oxidación de la misma manera,
es decir, con ciclos de 24 horas en aire-5% de agua a
677°C. Esta aleación presentó después de 288 horas un
cambio de peso de aproximadamente menos 50 mg/cm² sin
eliminación de costra (pese al hecho de que un ensayo
de resistencia a la oxidación de una probeta cilíndri-
ca es menos severo que el de una probeta de chapa).
Esto refleja el efecto del contenido de aluminio. Co-
mo se ha indicado antes, es preferible que el nivel de
10 aluminio en las aleaciones según la invención sea al
menos 4%.

EJEMPLO III

Una chapa de 3,2 milímetros de espesor,
sometida a engrosamiento de grano, del material designa-
do como Aleación 4 en la Tabla III, fue producida de
15 la misma manera que las chapas de 3,2 milímetros de es-
pesor, sometidas a engrosamiento de grano de las Alea-
ciones 1 y 2 descritas en los Ejemplos I y II. La carga
inicial de polvo que fue aleada mecánicamente en la pro-
20 ducción de la chapa de la Aleación 4 contenía 1555 gra-
mos de tamaño menor de 43 micras, de polvo de níquel
carbonilo; 1155 gramos de tamaño menor de 74 micras,
de ferrocromo de bajo contenido en carbono que conte-
nía 74% de cromo; 74 gramos de tamaño menor de 74 mi-
25 cras, de aleación principal de níquel-16,5% de alumi-
16-5-74.

414848



5 nio-28% de titanio; 1275 gramos de tamaño menor de 147 micras, de polvo de hierro de gran pureza; 412 gramos de tamaño menor de 74 micras, de aleación principal de níquel-46% de aluminio; y 27 gramos de óxido de ytrio de 25 milimicras de tamaño medio.

10 Fueron ensayadas otras porciones de las chapas de 3,2 milímetros de espesor sometidas a engrosamiento de grano, de las Aleaciones 1 y 2 descritas en el Ejemplo II y porciones de la chapa de la Aleación 4 sometida a engrosamiento de grano, con las Aleaciones A, B y D comerciales, para determinar las propiedades de esfuerzo-rotura a 1093°C, exponiéndose en la Tabla III los resultados del ensayo. La Aleación 1 contenía granos de tamaño comprendido en general entre 500 y 1200 micras de longitud y 30 a 100 micras de anchura, mientras que la Aleación 2 contenía granos comprendidos en general entre 150 y 3000 micras de longitud y 15 a 100 micras de anchura. La Aleación 4 contenía granos comprendidos en general entre 400 y 2000 micras de longitud y 80 y 200 micras de anchura.

15

20

16-5-74.



TABLA III

Aleación no	Composición (% en peso)	Resistencia media a esfuerzo-rotura a 100 horas (MN/m ²) a 1093°C
1	31,9Fe-17,9Cr-4,9Al-0,45Ti-0,25Y ₂ O ₃ -resto Ni	44,8
2	32,3Fe-18,0Cr-4,9Al-0,38Ti-0,29La ₂ O ₃ -resto Ni	58,6
4	34,8Fe-18,5Cr-4,4Al-0,43Ti-0,67Y ₂ O ₃ -resto Ni	72,4
A(1)	21Cr-1,5Co-9Mo-0,6W-19Fe-0,1C-resto Ni	< 13,8
B(1)	22Ni-22Cr-14W-15Fe-0,75Mn-resto Co	< 20,7
D(1)	20Cr-2ThO ₂ -resto Ni	55,2

16-5-74.

414848



Puede verse en la Tabla III que las resistencias de esfuerzo-rotura a 1093°C para las Aleaciones 1, 2 y 4 son muy buenas, sobrepasando todas ellas con mucho a las resistencias tales de las Aleaciones A y B comerciales. Es especialmente digno de notar que la Aleación 2 es algo superior a la Aleación D, pese al hecho de que su contenido de fase dispersa solo es aproximadamente una octava parte del presente en la Aleación D, en base al peso. La Aleación 2 proporcionó el beneficio adicional de una resistencia a la oxidación tremendamente mayor que la de la Aleación D.

EJEMPLO IV

En la Tabla IV se relacionan unas aleaciones adicionales fabricadas según la invención. Estas aleaciones fueron preparadas adecuadamente usando el método descrito en el Ejemplo I. La columna " Cr_{eq} " se calcula en base a la fórmula

$$Cr_{eq} = Cr + 6 + (Al-3) + Ti + \text{elementos similares al cromo, por ejemplo niobio, wolframio y similares}$$

16-5-74.

414848



10

TABLA IV

Aleación nº	Composición (% en peso)								
	Fe	Cr	Al	Ti	C	La ₂ O ₃	Ni	Cr _{eq}	
5	5	10,0	29,5	5,0	0,5	—	0,35	resto	38,0
	6	20,0	26,3	5,0	0,5	—	0,35	resto	34,8
	7	28,1	17,1	4,8	0,46	0,06	0,35	resto	25,4
	8	28,2	22,9	5,0	0,49	0,07	0,35	resto	31,4
	9	29,2	18,5	4,6	0,48	0,08	0,35	resto	26,6
10	10	30,0	21,0	4,8	0,48	0,17	0,35	resto	29,3
	11	30,0	17,3	4,7	0,48	0,09	0,35	resto	25,5
	12	30,0	13,3	5,0	0,5	—	0,35	resto	21,8
	13	30,0	18,4	5,0	0,5	—	0,35	resto	26,9
	14	30,0	23,5	5,0	0,5	—	0,35	resto	32,0
15	15	30,1	23,1	5,2	0,46	0,07	0,35	resto	31,8
	16	30,3	19,0	4,6	0,47	0,07	0,35	resto	27,1
	17	30,7	18,9	4,7	0,47	0,16	0,35	resto	27,1
	18	34,2	19,0	4,6	0,45	0,08	0,35	resto	27,1
	19	34,8	19,2	4,4	0,48	0,12	0,35	resto	27,1
20	20	34,9	17,9	4,1	0,49	0,08	0,35	resto	25,5
	21	35,0	18,9	4,7	0,52	0,07	0,35	resto	27,1
	22	40,0	21,1	5,0	0,5	—	0,35	resto	29,6
	23	50,0	19,1	5,0	0,5	—	0,35	resto	27,5

16-5-74.

414848



10

5 Las aleaciones fabricadas de acuerdo con la presente invención son adecuadas para ser usadas en un amplio intervalo de aplicaciones, entre las que están aquellas que implican una exposición a condiciones oxidantes o sulfurantes y/o altas temperaturas. Algunos usos específicos son aplicaciones en máquinas de turbina, incluyendo cámaras de combustión y post-quemadores; forros para vehículos de lanzamiento espacial y aviones supersónicos; y aplicaciones especializadas en hornos y equipo para procedimientos químicos.

10 La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, el 17 de Mayo de 1972, bajo el Nº 254.106 y el 27 de Abril de 1973, bajo el Nº 354.674, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

18 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud
16-5-74.

414848

10



de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1a.- Un procedimiento para preparar una aleación reforzada por dispersión y endurecible por envejecimiento caracterizado por formar una aleación que contiene, en peso, 10 a 50% de hierro, 3,75 a 6% de aluminio metálico, 10 a 30% de cromo, 0 a 1% de titanio, y siendo el resto, salvo impurezas y constituyentes incidentales, níquel en cantidad de al menos 25%, incluyendo una cantidad pequeña pero eficaz de un material refractario de fase dispersa que tiene un tamaño de partículas medio fino para reforzar por dispersión, y asegurar que el contenido de hierro no sobrepase el 37% cuando el contenido de cromo sobrepasa el 13%.

15 2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el cual los componentes metálicos cromo, hierro, aluminio y titanio están correlacionados de modo que caen dentro del área definida por WXYZW en la figura 3 de los dibujos que se acompañan.

20 3a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1a ó 2a, donde la relación entre los componentes metálicos está correlacionada de manera que caiga dentro del área definida por VDUZYV en la Figura 3.

25 4a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1a o 2a, donde la relación entre los componen-

16-5-74.

414840



tes metálicos está correlacionada de manera que caiga dentro del área definida por EWTSRYVDE en la Figura 3.

5 5a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1a ó 2a, donde la relación entre los componentes metálicos está correlacionada de manera que caiga dentro del área definida por DEWZYVD en la Figura 3.

10 6a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1a ó 2a, aplicado a una aleación que contiene no más de 40% de hierro, en la cual el material de fase dispersa refractario utilizado tiene un tamaño medio de partícula de 5 a 500 milimicras, y el contenido de hierro no excede de 35% cuando el contenido de cromo excede de 15%.

15 7a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1a a 6a, aplicado a una aleación que contiene de 4 a 6% de aluminio metálico.

20 8a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 6a ó 7a, donde los tantos por ciento de hierro y cromo están correlacionados para que representen un punto sobre o por encima de la línea indicada como ABC en la Figura 1 de los dibujos adjuntos.

25 9a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6a a 8a, donde el material de fase dispersa utilizado es uno o más de los compuestos óxidos de tierra rara, óxido de torio, alúmina y óxido de
16-5-74.

f

414848

10



magnesio.

5 10^a. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6^a a 9^a, aplicado a una aleación que contiene, en peso, 15 a 35% de hierro, 10 a 20% de cromo, 4,3 a 5,5% de aluminio, 0 a 0,6% de titanio e incluyendo 0,2 a 1% en volumen del material de fase dispersa refractario.

10 11^a. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6^a a 9^a, aplicado a una aleación que contiene de 4,5 a 5,5% de aluminio.

12^a. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6^a a 11^a, aplicado a una aleación que contiene al menos 12% de cromo.

15 13^a. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6^a a 12^a, aplicado a una aleación que contiene de 25 a 35% de hierro.

20 14^a. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6^a a 13^a, en el cual se utiliza en la aleación de 0,5 a 1% en volumen de material de fase dispersa refractario.

25 15^a. - Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6^a a 14^a, en el cual se utiliza en la aleación hasta 3% en volumen de material de fase dispersa refractario.

16^a. - Un procedimiento según cualquiera

16-5-74.

414848



10

de las reivindicaciones 6^a a 14^a, en el cual se utiliza en la aleación hasta 2% en volumen de material de fase dispersa refractario.

5 17^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6^a a 14^a, en el cual se utiliza en la aleación hasta 10% en volumen de material de fase dispersa refractario.

10 18^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6^a a 17^a, que incluye tratar la aleación para proporcionar granos alargados, relativamente gruesos, que tienen una relación media de dimensiones de 3:1 a 100:1, con una anchura media de 15 micras a 2000 micras y una longitud media de 150 micras a 12.000 micras, teniendo dichos granos una dimensión de
15 espesor menor que dicha anchura y dicha longitud.

19^a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 18^a, aplicado a una aleación que contiene uno o más de hasta 0,3% de zirconio, hasta 1% de niobio, y hasta 0,5% de silicio.

20 20^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 19^a, en el cual la aleación se forma por aleado mecánico.

25 21^a.- Un procedimiento para preparar una aleación reforzada por dispersión y endurecible por envejecimiento.

16-5-74.

414348

10 JUN.



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

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

Madrid,

10 JUN. 1974

P. A.

[Handwritten signature]

16-5-74.
G.D.S.

[Handwritten mark]

414848

414848

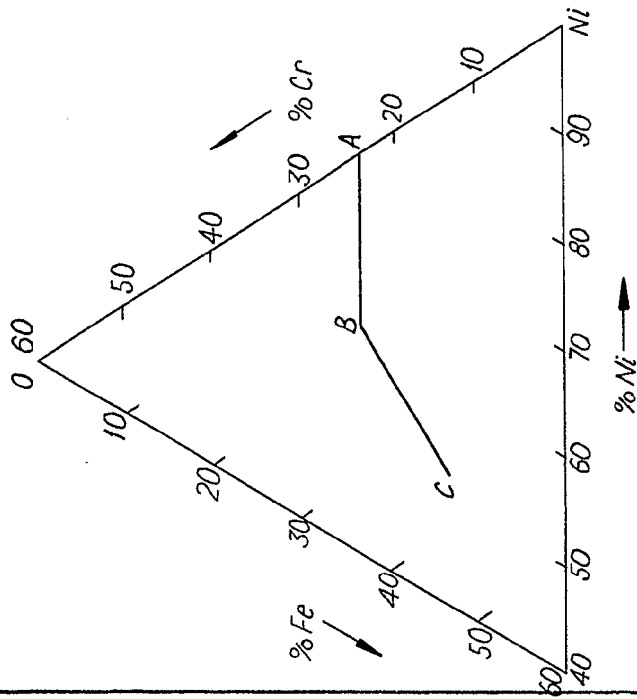


Fig. 1.

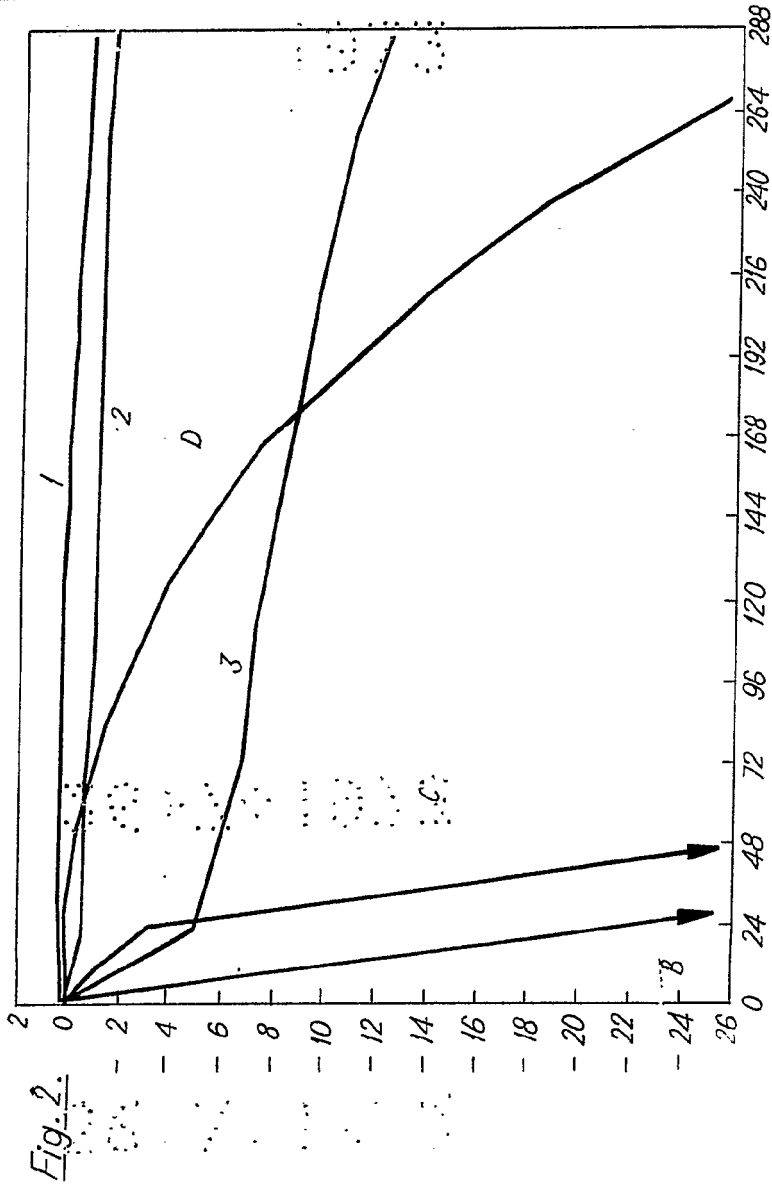


Fig. 2.

414848

414848

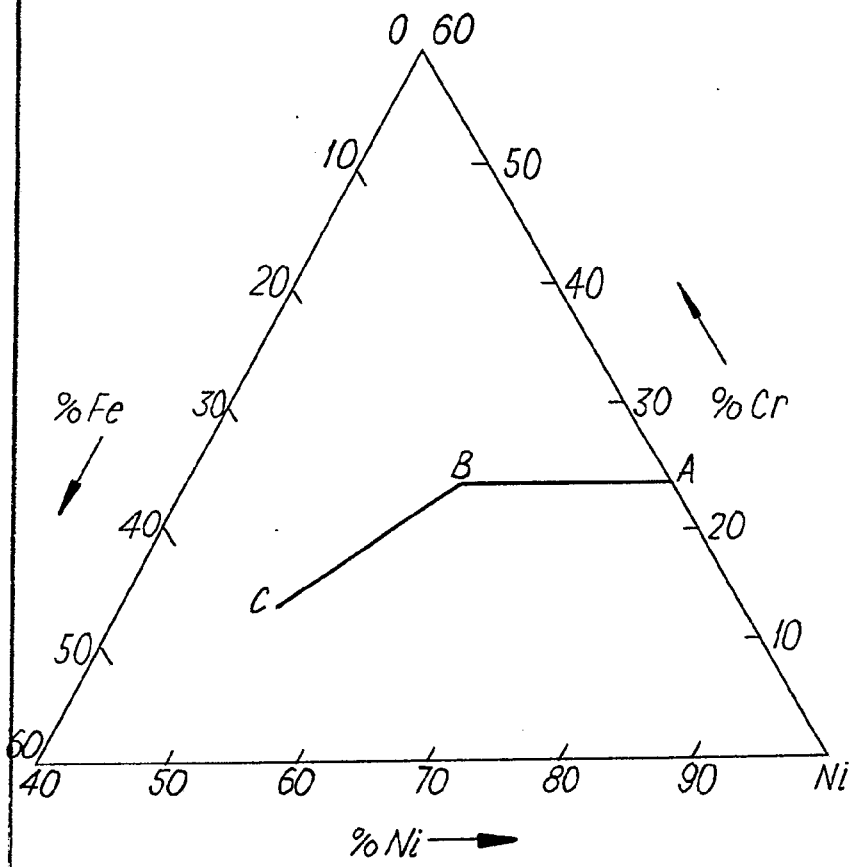
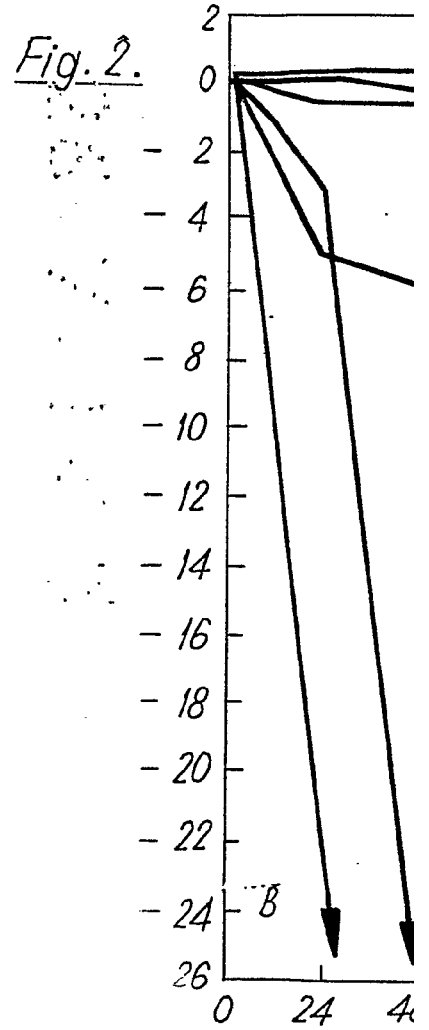
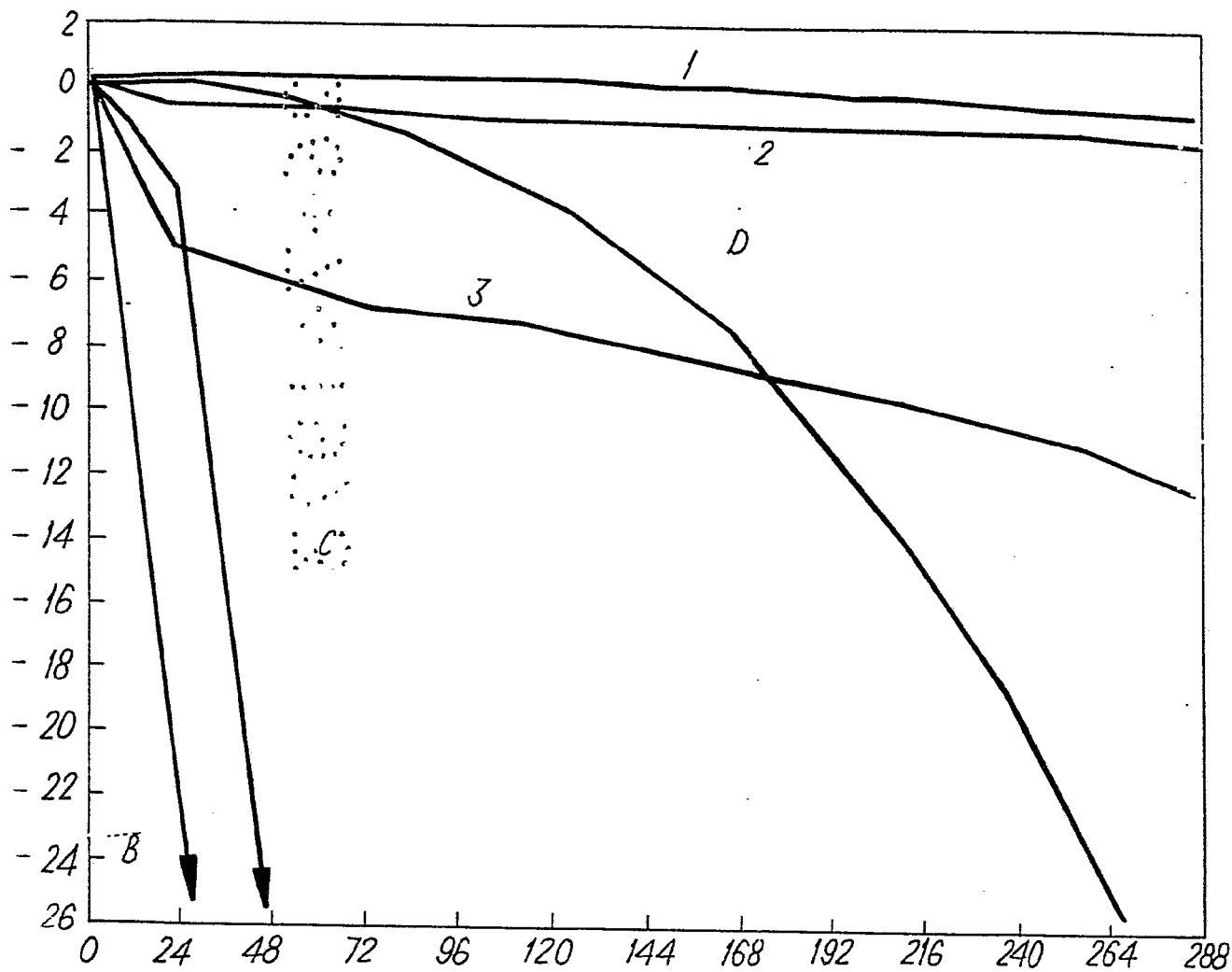


Fig. 1.





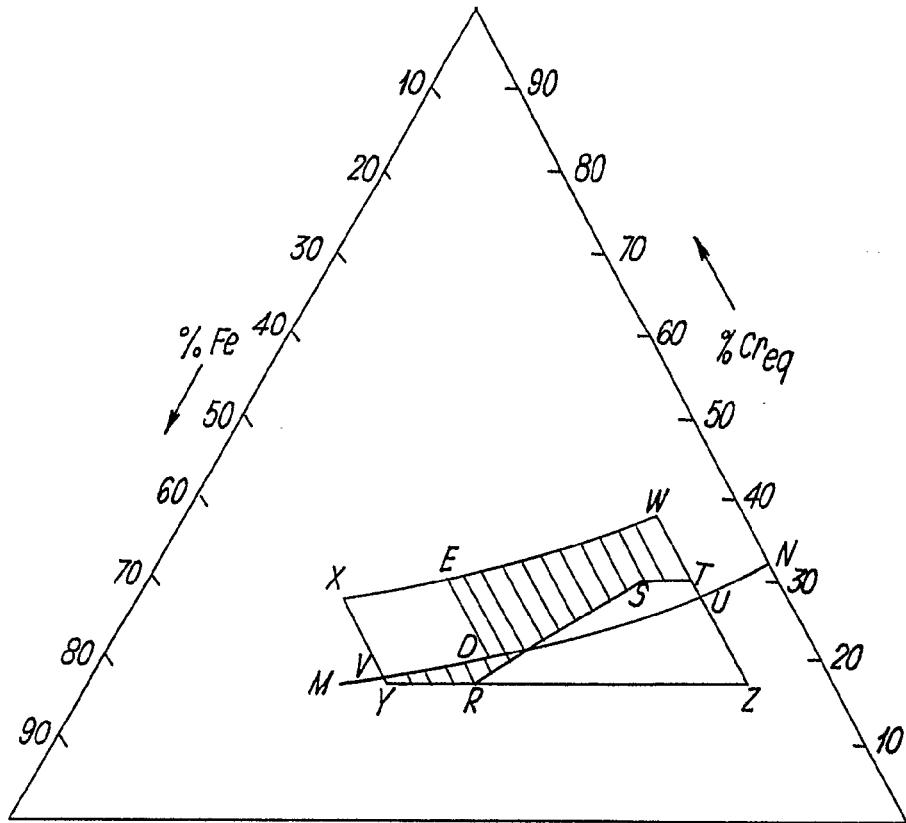
414848



Handwritten signature or initials.



414848



% Ni →

Fig.3.