

422679



P.-56.587

"Low Expansion
Alloys (Ni-Ti-Co)"
PC 5729

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.^a 622c

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad británica

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ARTICULOS Y PIEZAS
FORJADOS"

(Clase Internacional C22c)

5-3-74

- 1 -



Es sabido que las aleaciones constituidas por 36% de níquel y 64% de hierro tienen una dilatación notablemente baja, es decir, un coeficiente medio de dilatación térmica no mayor de $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 20 - 150°C. Estas aleaciones, no obstante, tienen baja resistencia en forma forjada y también es sabido que la resistencia puede ser aumentada de modo sustancial incluyendo titanio en las aleaciones y endureciéndolas por envejecimiento. El titanio aumenta el coeficiente de dilatación térmica, pero a su vez este aumento puede ser neutralizado en alguna extensión mediante la inclusión de cobalto. Tales aleaciones de hierro-níquel que contienen tanto titanio como cobalto se describen en la Patente del Reino Unido 861.458. Aun cuando las últimas aleaciones tienen buena resistencia en forma forjada, sus coeficientes de dilatación térmica varían ampliamente con su composición. Por ejemplo, una aleación constituida por 6,5% de Co, 1,3% de Ti y 31,9% de Ni, que está comprendida dentro del intervalo preferido dado en la Memoria Descriptiva de la Patente antes citada, tiene un coeficiente medio de dilatación térmica en el intervalo de temperaturas comprendido entre 20 y 150°C, superior a $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, es decir, su dilatación es más del doble que la de una aleación de



36% de níquel y 64% de hierro.

5 Se ha descubierto que es posible asegurar que el coeficiente de dilatación térmica no será mayor de $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a lo largo del intervalo comprendido entre -150°C y $+150^{\circ}\text{C}$, en particular en el intervalo comprendido entre 20 y 150°C , y que la carga de rotura por tracción será por lo menos de 750 MN/m^2 a 20°C , si los contenidos de níquel, cobalto y titanio están adecuadamente correlacionados y la aleación se trata apropiadamente por solubilización y se endurece por envejecimiento.

10 Conforme al procedimiento de la invención se producen artículos y piezas forjadas que tienen un coeficiente de dilatación térmica que no excede de $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a lo largo del intervalo comprendido entre -150 y $+150^{\circ}\text{C}$, en particular a lo largo del intervalo comprendido entre 20 y 150°C , y una carga de rotura por tracción de al menos 750 MN/m^2 a 20°C , formando una masa fundida de una aleación que contiene, en peso, de 15 31,8 a 38,75% de níquel, de 3 a 9% de cobalto, no más de 0,05% de carbono y de 1 a 2,5% de titanio sin combinar, siendo el resto hierro, aparte de impurezas, con las condiciones de que:

- 20 (a) % de Ni + % de Co - 3,7(% de Ti) = 33,5 a 35,5
25 (b) % de Ni - 3,7(% de Ti) \gg 0,47(% de Fe)



y (c) % de Co \gg 2(% de Ti) + 1,

colar la aleación, forjar la aleación colada en un artículo configurado, y tratar por solubilización y endurecer por maduración el artículo forjado.

5 Preferiblemente las aleaciones usadas contienen, en peso, de 33,5 a 35 % de níquel, de 5,5 a 6,5 % de cobalto, de 1,2 a 1,5% de titanio sin combinar, menos de 0,03% de carbono y menos de 0,2% de silicio, siendo el resto hierro, aparte de impurezas.

10 El aumento en resistencia mediante la adición de titanio da como resultado la formación de la fase intermetálica Ni_3Ti . Como es bien sabido, el titanio se combina fácilmente con carbono, y en forma combinada no entra en la fase intermetálica, de modo que el contenido de carbono debe ser tomado en cuenta al determinar el contenido total de titanio de la aleación. El carbono se combina con cuatro veces su peso de titanio, de modo que

15
$$\% (Ti \text{ sin combinar}) = \% (Ti \text{ total}) - 4(\% \text{ de C})$$

20 Así pues, 0,05% de carbono se combina con 0,2% de titanio, de modo que con este contenido de carbono el contenido total máximo de titanio en la aleación es 2,7% y el mínimo 1,2% en peso.

25 Si el contenido de titanio sin combinar es menor de 1% la resistencia de la aleación es dema



5 siado baja, mientras que contenidos de titanio sin combinar mayores de 2,5% dan una resistencia mejorada pero asociada con una ductilidad baja que conduce a una fragilidad inaceptable. Contenidos de carbono superiores a 0,05% tienen un efecto perjudicial sobre las propiedades mecánicas de la aleación.

10 A contenidos de níquel inferiores a 31,8% o superiores a 38,75%, y contenidos de cobalto inferiores a 3% o superiores a 9%, el coeficiente de dilatación térmica en el intervalo comprendido entre -150 y + 150°C es demasiado alto. Por la misma razón los contenidos de níquel y cobalto no deben ser demasiado altos o demasiado bajos con respecto al contenido de titanio. La condición de que

15
$$\% \text{ de Ni} - 3,7(\% \text{ de Ti}) \geq 0,47(\% \text{ de Fe})$$
 debe ser satisfecha al objeto de asegurar que no hay transformación a martensita incluso a temperaturas muy bajas.

20 Las aleaciones definidas por las condiciones anteriores para usar en el procedimiento de la invención, pueden ser representadas por un volumen obtenido representando gráficamente los contenidos de titanio, níquel y cobalto en coordenadas tridimensionales, y para un contenido de titanio sin combinar dado desde 1 a 2,5%, el níquel y el cobalto deben estar corre

25



lacionados para que estén situados dentro de una superficie en el plano de níquel-cobalto que correspon-
da al contenido de titanio dado. Para contenidos de
titanio sin combinar hasta 1,75% esta superficie es
5 un cuadrilátero, pero a contenidos de titanio más altos tiene cinco lados.

Si los vértices de estas figuras se representan mediante las letras A a Z, de modo que las zonas son las siguientes :

| | <u>Ti (% en peso)</u> | <u>Superficie</u> |
|----|-----------------------|-------------------|
| 10 | 1,0 | ABCD |
| | 1,25 | EFGH |
| | 1,5 | IJKL |
| | 1,75 | MNOP |
| 15 | 2,0 | QRSTU |
| | 2,5 | VWXYZ |

los contenidos de cobalto, níquel y titanio sin combinar en tanto por ciento en átomos y en peso representados por cada uno de los puntos A a Z en las superficies antes mencionadas, son las mostradas en la Tabla I.

El niobio y el aluminio tienen un efecto similar al del titanio en el aumento de resistencia de aleaciones de níquel-hierro produciendo fases intermetálicas tales como Ni_3Nb y (mediante reemplazo parcial



del titanio por aluminio) $Ni_3(Ti,Al)$. Conforme a otro
aspecto de la invención, el titanio existente en las
composiciones de aleación anteriormente indicadas, pa
ra usar en el procedimiento de la invención, puede ser
5 reemplazado parcial o totalmente, sobre base equiatómi
ca, por niobio o aluminio. Sin embargo se prefiere usar
aleaciones que estén exentas de niobio o aluminio, ex-
cepto como impurezas. El niobio, igual que el titanio,
se combina con carbono y éste debe ser tenido en cuen-
10 ta, como es lógico, al calcular el contenido efectivo
sin combinar.



TABLA 1

| Punto | Co | | Ni | | Ti sin com binar | | |
|-------|---------|-----------|---------|-----------|---------------------|-----------|------|
| | % atom. | % en peso | % atom. | % en peso | % Atom. | % en pesc | |
| | A | 2,9 | 3 | 33,1 | 34,2 | 1,2 | 1,0 |
| | B | 4,3 | 4,5 | 31,7 | 32,75 | 1,2 | 1,0 |
| 5 | C | 7,1 | 7,4 | 30,8 | 31,8 | 1,2 | 1,0 |
| | D | 2,9 | 3 | 35,1 | 36,2 | 1,2 | 1,0 |
| | E | 3,4 | 3,5 | 33,5 | 34,6 | 1,5 | 1,25 |
| | F | 4,8 | 5 | 32,0 | 33,1 | 1,5 | 1,25 |
| | G | 7,7 | 8 | 31,2 | 32,1 | 1,5 | 1,25 |
| 10 | H | 3,4 | 3,5 | 35,4 | 36,6 | 1,5 | 1,25 |
| | I | 3,9 | 4 | 34,0 | 35,1 | 1,8 | 1,5 |
| | J | 5,3 | 5,5 | 32,4 | 33,5 | 1,8 | 1,5 |
| | K | 8,1 | 8,4 | 31,6 | 32,6 | 1,8 | 1,5 |
| | L | 3,9 | 4 | 35,9 | 37,1 | 1,8 | 1,5 |
| 15 | M | 4,3 | 4,5 | 34,3 | 35,5 | 2,1 | 1,75 |
| | N | 5,8 | 6 | 32,8 | 33,9 | 2,1 | 1,75 |
| | O | 8,7 | 9 | 32,0 | 33,0 | 2,1 | 1,75 |
| | P | 4,3 | 4,5 | 36,3 | 37,5 | 2,1 | 1,75 |
| | Q | 4,8 | 5 | 34,7 | 35,9 | 2,4 | 2,0 |
| 20 | R | 6,5 | 6,7 | 33,1 | 34,2 | 2,4 | 2,0 |
| | S | 8,7 | 9 | 32,4 | 33,5 | 2,4 | 2,0 |
| | T | 8,7 | 9 | 32,8 | 33,9 | 2,4 | 2,0 |
| | U | 4,8 | 5 | 36,7 | 37,8 | 2,4 | 2,0 |
| | V | 5,8 | 6 | 35,6 | 36,75 | 3,0 | 2,5 |
| 25 | W | 7,5 | 7,8 | 33,8 | 34,9 | 3,0 | 2,5 |
| | X | 8,7 | 9 | 33,5 | 34,6 | 3,0 | 2,5 |
| | Y | 8,7 | 9 | 34,6 | 35,75 | 3,0 | 2,5 |
| | Z | 5,8 | 6 | 37,5 | 38,75 | 3,0 | 2,5 |



Pueden obtenerse artículos y piezas conforme al procedimiento de la invención mediante fusión en aire o en vacío, colada y forjado, hasta la forma y dimensiones necesarias mediante técnicas de trabajo en caliente o en frío. Por ejemplo el trabajo en caliente puede ser por extrusión, forja, o laminación en el intervalo de temperaturas comprendido entre 1050 y 1175°C. Sin embargo con objeto de desarrollar el nivel requerido de propiedades en los artículos forjados de la invención, es necesario tratar por solubilización y endurecer por envejecimiento los artículos. Preferentemente el tratamiento por solubilización se efectúa calentando los artículos en el intervalo de temperaturas comprendido entre 800 y 1000°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 1/4 y 1 hora, seguido de enfriamiento al aire. El endurecimiento por envejecimiento se efectúa entonces calentando el artículo enfriado en el intervalo de temperaturas comprendido entre 600 y 650°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 4 y 24 horas. Más preferentemente el calentamiento por solubilización se efectúa durante 1 hora a 1000°C y el endurecimiento por envejecimiento durante 24 horas a 600°C.

A título de ejemplo se obtuvo un artículo fundiendo al aire una aleación de composición nominal, en peso, 6,0% de cobalto, 34% de níquel y 1,3% de tita-



5 nio, siendo el resto hierro, aparte de impurezas, y co
lando para obtener un lingote de sección cuadrada de
3,5 kg. Este se laminó en caliente para obtener una ba
rra de un diámetro de 12 mm, a 1150°C. Después del tra
tamiento por solubilización durante 1 hora a 1000°C y
envejecimiento durante 24 horas a 600°C, se ensayaron
muestras de la barra con los resultados que se indican
en la Tabla II y en la Tabla III.

10

TABLA II

| <u>Intervalo de temperatura (°C)</u> | <u>Coefficiente medio de dilata ción térmica por °C</u> |
|--|---|
| - 150 a + 20 | 2,0 x 10 ⁻⁶ |
| -100 a + 20 | 1,6 x 10 ⁻⁶ |
| 15 + 20 a + 100 | 1,2 x 10 ⁻⁶ |
| + 20 a + 150 | 1,5 x 10 ⁻⁶ |

20

TABLA III

| <u>Temperatura (°C)</u> | <u>Carga de rotura por tracción (Meganeutons por metro cuadrado)</u> |
|-----------------------------|--|
| 20 | 900 |
| 150 | 820 |

25 Los artículos y partes forjadas producidos con
forme a la invención, son particularmente útiles para apli



5 caciones en que se necesitan propiedades de dilatación
baja asociadas con propiedades de alta resistencia. Una
aplicación particular es en ingeniería criogénica para
piezas de recipientes de nitrógeno líquido y para otros
artículos y piezas que se ponen en contacto durante el
uso con nitrógeno líquido.

10 La presente solicitud, que corresponde
a la presentada en Gran Bretaña, el 29 de Enero de 1973,
bajo el número 4412/73, se acoge a los beneficios del ar
tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva, que
se presentan para que sean objeto de la presente solici-
tud de Patente de Invención en España, por VEINTE años,
20 son los que se recogen en las reivindicaciones siguien-
tes:

1ª.- Un procedimiento para producir artícu-
los y piezas forjados que tienen un coeficiente de dila-
tación térmica que no excede de $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ en el inter-
25 valo comprendido entre -150 y $+150^{\circ}\text{C}$ y una carga de rotu

5-3-74

ME



ra por tracción por lo menos de 750 MN/m^2 a 20°C ,
caracterizado por formar una masa fundida de una alea
ción que contiene, en peso, de 31,8 a 38,75% de níquel,
de 3 a 9% de cobalto, no más de 0,05% de carbono y de
5 1 a 2,5% de titanio sin combinar, siendo el resto hie
rro, aparte de impurezas, con las condiciones de que:

(a) $\% \text{ de Ni} + \% \text{ de Co} - 3,7(\% \text{ de Ti}) = 33,5 \text{ a } 35,5$

(b) $\% \text{ de Ni} - 3,7(\% \text{ de Ti}) \geq 0,47(\% \text{ de Fe})$

y (c) $\% \text{ de Co} \geq 2(\% \text{ de Ti}) + 1,$

10 colar la masa fundida, forjar la aleación colada en un
artículo configurado y tratar por solubilización y en-
durecer por maduración el artículo forjado.

2ª.- Un procedimiento según la reivindica
ción 1ª, caracterizado porque la masa fundida contiene
15 33,5 a 35% de níquel, 5,5 a 6,5% de cobalto, 1,2 a 1,5%
de titanio sin combinar y menos de 0,03% de carbono.

3ª.- Un procedimiento según las reivindica
ciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el titanio sin com-
binar se reemplaza total o parcialmente, sobre una base
20 equiatómica, por niobio y/o aluminio.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por un tra-
tamiento de solubilización mediante calentamiento a una
temperatura comprendida entre 800 y 1000°C durante un pe
25 riodo de tiempo comprendido entre 1/4 y 1 hora, y un en-

5-3-74
ME

