

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 574**

51 Int. Cl.:

**B23K 35/30** (2006.01)

**B23K 9/23** (2006.01)

**C22C 19/05** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2015 PCT/JP2015/051595**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15111641**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2015 E 15741016 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3100818**

54 Título: **Material de soldadura para aleación a base de níquel resistente al calor y metal soldado y unión soldada formada usando los mismos**

30 Prioridad:

**27.01.2014 JP 2014012266**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**28.01.2021**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL CORPORATION (100.0%)  
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**HIRATA, HIROYUKI;  
JOTOKU, KANA;  
HAMAGUCHI, TOMOAKI;  
YOSHIZAWA, MITSURU;  
ONO, TOSHIHIDE y  
ISEDA, ATSURO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 803 574 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Material de soldadura para aleación a base de níquel resistente al calor y metal soldado y unión soldada formada usando los mismos

### Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un material de soldadura para aleaciones a base de níquel resistentes al calor y a un metal soldado y a una unión soldada dura formada usando el material de soldadura; más detalladamente, se refiere a un material de soldadura que es adecuado para soldar una aleación a base de níquel resistente al calor utilizada para equipos y aparatos que funcionan a altas temperaturas tales como calderas de generación de energía, y a un metal soldado y a una unión soldada formada utilizando el material de soldadura.

### 10 Técnica anterior

En años recientes, desde el punto de vista de reducción de cargas medioambientales, se ha promovido a escala mundial el empleo de condiciones de temperaturas y presiones mayores para hacer funcionar calderas de generación de energía y equipos similares y, por lo tanto, se necesita que el material usado para dichos equipos tenga una resistencia más excelente a altas temperaturas.

15 Por ejemplo, entre los materiales que cubren tal demanda se incluye una aleación a base de Ni resistente al calor definida como UNS06617. Además, los documentos de las patentes 1 a 5 describen varias aleaciones a base de níquel. Todos ellos definen muchos intervalos de elementos de aleación diferentes, con el fin de alcanzar los rendimientos necesarios para un metal de base dado.

20 Paralelamente, cuando estas aleaciones a base de níquel resistentes al calor se usan para estructuras, típicamente el montaje de las estructuras se realiza mediante soldadura y como material de soldadura para la aleación a base de níquel resistente al calor ha estado ya disponible el material "AWS A5.14-2009 ER NiCrCoMo-1".

25 Asimismo, el documento de patente número 6 propone un material de soldadura para las aleaciones a base de níquel que consigue una alta resistencia gracias al reforzamiento de la disolución sólida mediante Mo y W y al efecto de refuerzo por precipitación mediante Al y Ti. Además, el documento de la patente 7 propone un material de soldadura que asegura la resistencia a la fluencia de forma similar aprovechándose del efecto de reforzamiento por precipitación mediante Al y Ti y que tiene capacidad de soldadura a alta velocidad dispersando de manera homogénea carburo M<sub>6</sub>C y carburo MC en el material de soldadura.

30 Ahora bien, las estructuras soldadas formadas utilizando estas aleaciones a base de níquel resistentes al calor y los materiales de soldadura para aleaciones a base de níquel resistentes al calor se usan a altas temperaturas, pero existe el problema de las fisuras y agrietamientos que se producen (fisuras de relajación de tensiones) en la zona soldada, a largo plazo y con el uso a altas temperaturas.

En vista de ello, el documento de patente número 8 propone un material de soldadura que garantiza la resistencia a la fisuración o agrietamiento por relajación de tensiones ajustando los contenidos de Al y Mo dentro de intervalos adecuados y que consigue la prevención de la fisuración por solidificación definiendo los contenidos de C y Cr.

35 Lista de documentos de la técnica anterior

Documentos de patentes

Documento de patente número 1: US4877461A

Documento de patente número 2: US4765956A

Documento de patente número 3: US5372662A

40 Documento de patente número 4: JP9-157779A

Documento de patente número 5: JP2001-073053A

Documento de patente número 6: WO 2010/013565

Documento de patente número 7: WO 2007/119847

Documento de patente número 8: JP2012-000616A

### 45 Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

El material de soldadura para aleaciones a base de níquel resistentes al calor, o "AWS A5.14-2009 ER NiCrCoMo-1"

5 y los materiales de soldadura para aleaciones a base de níquel descritos en los documentos de patente 6 a 8, que se describen previamente, satisfacen verdaderamente determinados rendimientos que son los objetivos respectivos. Sin embargo, en soldaduras multi-capa, en particular cuando la soldadura multicapa se realiza con un bajo aporte de calor para evitar la formación de fisuras en caliente durante la soldadura tal como la fisuración por solidificación, se ha encontrado que estos materiales de soldadura presentan una capacidad de soldadura pobre en la fabricación y que son propicios a provocar el efecto denominado "falta de fusión", uno de los defectos de soldadura, que provocan problemas de usabilidad.

10 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un material de soldadura para aleaciones a base de níquel resistentes al calor que tiene una excelente soldabilidad en el proceso de fabricación y un metal soldado, formado usando el material de soldadura, que tiene una resistencia excelente a la fluencia a altas temperaturas y una resistencia excelente a la fisuración o agrietamiento por relajación de tensiones cuando se usa. Además, otro objetivo de la presente invención es proporcionar una unión soldada que está formada por un metal soldado formado utilizando este material de soldadura y un metal de base que tiene una excelente resistencia a la fluencia a altas temperaturas.

#### Medios de resolución de los problemas

15 Los presentes inventores han realizado investigaciones detalladas para resolver los problemas. De manera específica, los presentes inventores han realizado investigaciones detalladas sobre la falta de fusión que se produce en una unión soldada y, como consecuencia de ello, se clarificaron los asuntos descritos en los apartados (a) y (b) que siguen.

- (a) La falta de fusión se producía en la frontera entre una gota precedente y una gota subsiguiente del cordón de soldadura en la soldadura multi-capa.
- 20 (b) En la zona en que se produce la falta de fusión, había escoria de soldadura que contenía Al y Si.

Además, los presentes inventores realizaron observaciones detalladas de los fenómenos de soldadura y, como consecuencia de ello, aclararon lo siguiente.

- (c) Se forma escoria de soldadura por reacción en el baño de fusión y también se forma por la aglomeración de los óxidos que quedan sobre la superficie del material de soldadura y que migran sobre la superficie del baño de fusión con la fusión del material de soldadura.
- 25

A partir de los asuntos (a) a (c) descritos previamente, los presentes inventores estimaron que se produce una falta de fusión por la siguiente razón descrita como (d).

- (d) Los óxidos se aglomeran en la soldadura para permanecer sobre una gota soldada en forma de escoria de soldadura; dichos óxidos incluyen los formados por reacción en el baño de fusión entre Al, Si, y similares y oxígeno (O) y los de Al y Si que permanecen sobre la superficie del material de soldadura cuando se produce el material de soldadura. Cuando se realiza la soldadura sobre la gota en una etapa sucesiva, la escoria de soldadura no se puede fundir lo suficiente, en particular en la soldadura con bajo aporte de calor, porque la escoria de soldadura tiene puntos de fusión altos, lo que produce como resultado la falta de fusión.
- 30

Tomando como base la estimación previamente descrita, los presentes inventores realizaron estudios acerca de cómo prevenir la falta de fusión. En consecuencia, se aclaró el asunto descrito en el apartado (e) que va a continuación.

- (e) Para prevenir la falta de fusión es eficaz reducir los óxidos formados por la reacción de desoxidación en el baño de fusión y reducir la capa de óxido presente sobre la superficie del material de soldadura, específicamente, reducir los contenidos de Al, Si y oxígeno (O) en el material de soldadura, así como controlar el espesor de la capa de óxido que queda sobre la superficie del material de soldadura.
- 35

40 Nótese que, para el material de soldadura a base de níquel resistente al calor que es el objeto de la presente invención, es eficaz para asegurar la resistencia a la fisuración por relajación de tensiones disminuir el contenido de Al debido a que el Al aumenta considerablemente la tendencia al agrietamiento por relajación de tensiones en el uso a largo plazo a altas temperaturas. Sin embargo, el Al precipita en forma de un compuesto intermetálico en el metal soldado en el uso a largo plazo y es un elemento esencial para asegurar la resistencia a la fluencia en el material de soldadura a base de níquel resistente al calor descrito previamente.

45 Por lo tanto, los presentes inventores continuaron realizando más estudios detallados y, a raíz de ello, se aclararon los siguientes asuntos (f) y (g).

- (f) Ajustar los contenidos de Al, Si y O y controlar los contenidos de Ni, Co, Cr, Mo y Mn dentro de intervalos adecuados resulta eficaz para evitar la falta de fusión descrita en el párrafo (e) anterior) y también es eficaz para retrasar el momento en que empieza la precipitación del compuesto intermetálico sin reducir la cantidad de compuesto intermetálico.
- 50 (g) Controlando los contenidos de Al, Si, O, Ni, Co, Cr, Mo y Mn descritos anteriormente, así como los contenidos de C, P, S, Ti y N dentro de intervalos predeterminados, y ajustando el espesor de la capa de óxido sobre la superficie del material de soldadura a 30  $\mu\text{m}$  o menos, es posible evitar la falta de fusión asegurando una excelente soldabilidad en el proceso de fabricación mediante soldadura y también proporcionar tanto una
- 55

buena resistencia al agrietamiento por relajación de tensiones como una excelente resistencia a la fluencia en el uso a largo plazo a altas temperaturas. De manera específica, es necesario determinar la composición química del material de soldadura con los siguientes valores, en % en masa: C: de 0,08 a 0,12 %; Si: 0,10 % o menos; Mn: de 0,02 a 1,50 %; P: 0,008 % o menos; S: 0,002 % o menos; Ni: más de 56,0 % y 60,0 % o menos; Co: de 8,0 a 12,0 %; Cr: de 18,0 a 22,0 %; Mo: de 6,0 a 10,0 %; Ti: de 0,01 a 0,50 %; Al: de 0,50 a 1,00 %; O: 0,010 % o menos; y N: 0,010 % o menos, siendo el resto: Fe e impurezas. Mediante el ajuste de la composición química a lo descrito previamente y el ajuste del espesor de la capa de óxido sobre la superficie, es posible obtener un material de soldadura a base de níquel resistente al calor que garantiza la soldabilidad en el proceso de fabricación, así como las propiedades de resistencia a la fluencia y resistencia al agrietamiento por relajación de tensiones del material soldado.

Entonces, con el material de soldadura para aleaciones a base de níquel resistente al calor que satisface las condiciones descritas previamente en (g), es posible obtener un metal soldado y una unión soldada que está formada por un metal de base y la aleación a base de Ni resistente al calor, de forma que el metal soldado tiene resistencia al agrietamiento o fisuración por relajación de tensiones y una excelente resistencia a la fluencia cuando se usa a altas temperaturas, teniendo el metal de base una excelente resistencia a altas temperaturas.

La presente invención se ha desarrollado teniendo en cuenta los hallazgos previamente descritos y el punto esencial de la presente invención es un material de soldadura para aleaciones a base de níquel resistentes al calor, un metal soldado, y una unión de soldadura, descritos como sigue.

(1) Un material de soldadura para aleaciones a base de níquel resistentes al calor, que tiene una composición química que consiste, en % en masa, en:

C: de 0,08 a 0,12 %;  
 Si: 0,10 % o menos;  
 Mn: de 0,02 a 1,50 %;  
 P: 0,008 % o menos;  
 S: 0,002 % o menos;  
 Ni: más de 56,0 % hasta 60,0 %, o menos;  
 Co: de 8,0 a 12 %;  
 Cr: de 18,0 a 22,0 %;  
 Mo: de 6,0 a 10,0 %;  
 Ti: de 0,01 a 0,50 %;  
 Al: de 0,50 a 1,00 %;  
 N: 0,010 % o menos;  
 O: 0,010 % o menos;  
 Nb: de 0 a 0,50 %;  
 B: de 0 a 0,0050%;  
 Ca: de 0 a 0,050 %;  
 Mg: de 0 a 0,050 %;  
 metales de tierras raras: de 0 a 0,20 % y  
 el resto: Fe e impurezas, en el cual  
 el espesor de la capa de óxido formada sobre la superficie del material de soldadura es de 30 μm o menos.

(2) El material de soldadura para aleaciones a base de Ni resistentes al calor según (1), en el que la composición química contiene uno o más elementos escogidos en % en masa, entre:

Co: de 9,0 a 11,0 %;  
 Cr: de 19,0 a 21,0 % y  
 Mo: de 7,0 a 9,0 %.

(3) El material de soldadura para aleaciones a base de Ni resistentes al calor según (1) o (2), en el que la composición química contiene uno o más elementos escogidos en, % en masa, entre:

Nb: de 0,01 a 0,50 %;  
 B: de 0,0002 a 0,0050 %;  
 Ca: de 0,0005 a 0,050 %;  
 Mg: de 0,0005 a 0,050 % y  
 Metales de tierras raras: de 0,01 a 0,20 %.

(4) El material de soldadura para aleaciones a base de Ni resistentes al calor según cualquiera de los párrafos (1) a (3), en el que la composición química satisface la siguiente fórmula (i):

$$\text{Mn} \geq 0,2 \times \text{Al} - 0,1 \quad (\text{i})$$

donde el símbolo de cada elemento representa en la fórmula el contenido de cada elemento (% en masa) en el material de soldadura.

- 5 (5) Un metal soldado formado usando el material de soldadura para aleaciones a base de Ni resistentes al calor según uno cualquiera de los párrafos (1) a (4).
- (6) Una unión soldada que comprende el metal soldado según (5) y un metal de base de una aleación a base de Ni resistente al calor.
- 10 (7) La unión soldada según (6), en la que el metal de base tiene una composición química que comprende en % en masa:
- Ni: de 41,0 a 60,0 %;  
Cr: de 18,0 a 25,0 % y  
15 uno o más elementos entre Mo y W: de 6,0 a 10,0 % en total.
- (8) La unión soldada según (7), en la que el metal de base tiene una composición química que consiste, en % en masa, en:
- 20 C: de 0,04 a 0,12 %;  
Si: 1,00 % o menos;  
Mn: 1,50 % o menos;  
P: 0,03 % o menos;  
S: 0,01 % o menos;  
25 Ni: de 41,0 a 60,0 %;  
Co: 15,0 % o menos;  
Cr: de 18,0 % a 25,0 %;  
uno o más elementos entre Mo y W: de 6,0 a 10,0 % en total;  
Ti: de 0,01 a 0,50 %;  
30 Nb: 0,50 % o menos;  
N: 0,010 % o menos;  
B: 0,0050 % o menos;  
Al: 1,50 % o menos y  
el resto: Fe e impurezas.
- 35 (9) Uso del material de soldadura según cualquiera de los párrafos (1) a (4) para soldar una aleación a base de Ni resistente al calor.
- (10) Uso según el párrafo (9), en el que la aleación a base de níquel resistente al calor se utiliza para una caldera de generación de energía.
- 40 (11) Uso según los párrafos (9) o (10), en el que, cuando se produce el material de soldadura, el espesor de la capa de óxido sobre la superficie del material de soldadura se ajusta a 30 µm o menos realizando un tratamiento térmico en atmósfera de un gas reductor tal como hidrógeno para evitar la oxidación de la superficie, o bien mediante eliminación mecánica con tratamientos como decapado, pulido u abrasión.
- 45

### Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, es posible proporcionar un material de soldadura para aleaciones a base de níquel resistentes al calor que tiene una excelente soldabilidad en la fabricación y proporcionar un metal soldado, formado usando el material de soldadura, que tiene una excelente resistencia a la fluencia a altas temperaturas y una resistencia excelente al agrietamiento por relajación de tensión cuando se usa. Además, es también posible proporcionar una unión soldada que está formada por el metal soldado que incluye este material de soldadura y un metal de base que tiene una excelente resistencia a la fluencia a altas temperaturas.

50

### Modo de realizar la invención

En la presente invención, las razones para limitar los requisitos de la composición del material de soldadura para aleaciones a base de Ni resistentes al calor son las que siguen. Nótese que, cuando se indica "%" para el contenido de cada elemento en la siguiente descripción, ello quiere decir "% en masa".

55

(A) Composición química del material de soldadura para aleaciones a base de níquel resistentes al calor:

C: de 0,08 a 0,12 %

El C (carbono) es un elemento eficaz para aumentar la resistencia a la fluencia porque el C aumenta la estabilidad estructural del metal soldado cuando se usa a altas temperaturas y precipita en forma de carburos en su uso

60

prolongado. Por lo tanto, el contenido de C tiene que ser de 0,08 % o más. Sin embargo, si el contenido de C es excesivo, ello provoca que los carburos precipiten gruesamente, lo que resulta en una disminución de la resistencia a la fluencia. Por esta razón, el contenido de C es, de 0,08 a 0,12 %. El contenido de C es, convenientemente, de 0,09 % o más y, convenientemente, de 0,11 % o menos.

5 Si: 0,10 % o menos

El Si (silicio) se encuentra como desoxidante y reacciona con el oxígeno en el baño de fusión de la soldadura para formar óxidos. Los óxidos permanecen sobre la superficie de la gota en forma de escoria de soldadura junto con óxidos que han estado presentes como óxidos sobre la superficie del material de soldadura y migran al baño de fusión con la fusión del material de soldadura. Esta escoria de soldadura no se funde mediante soldadura en los pasos siguientes, convirtiéndose en una causa de falta de fusión. Por esta razón, es necesario fijar el contenido de Si a 0,10 % o menos. El contenido de Si es, convenientemente, de 0,08 % o menos. No se proporciona específicamente un límite inferior para el contenido de Si, puesto que, cuando más pequeño es el contenido de Si, mejor. Sin embargo, si se disminuye en exceso el contenido de Si, el efecto de desoxidación resulta insuficiente, y aumenta el índice de limpieza de la aleación, lo cual quiere decir que disminuye la limpieza de la aleación, lo que conduce a un aumento en los costes de producción del material de soldadura. Por esta razón, el contenido de Si es, convenientemente, de 0,005 % o más, y, más convenientemente, de 0,01 % o más.

Mn: de 0,02 a 1,50 %

Como en el caso del Si, el Mn (manganeso) se encuentra (en el material) como desoxidante. El Mn contribuye también a garantizar la resistencia a la fluencia y, de este modo, el contenido de Mn tiene que ser de 0,02 % o más. Sin embargo, es necesario fijar el contenido de Mn en 1,50 % o menos porque el exceso de contenido de Mn conduce a la fragilización del material. Convenientemente, el contenido de Mn es de 0,05 % o más y de 1,20 % o menos.

Nótese que, con el fin de evitar la falta de fusión, es preferible ajustar el contenido de Mn en el material de soldadura de manera apropiada según el contenido de Al, que se describirá más adelante. La razón parece ser la siguiente. El Mn tiene una alta presión de vapor, comparado con otros elementos de la aleación, y por lo tanto se evapora desde la superficie del baño de vapor en la soldadura y se ioniza para formar un canal energizante de un arco, aumentando la densidad de corriente, lo cual produce el efecto de aumentar la temperatura inmediatamente por debajo del arco. Entonces, consecuentemente, el Mn produce el efecto de disolver de manera eficiente la escoria de soldadura que permanece de la pasada precedente. En particular, cuanto mayor es el contenido de Al, más cantidad de escoria de soldadura queda de la pasada precedente y, en consecuencia, es preferible aprovechar este efecto del Mn. Por esta razón, es conveniente que el contenido de Mn sea tal que satisfaga la siguiente fórmula (i) de acuerdo con la cantidad de Al contenida en el material de soldadura:

$$\text{Mn} \geq 0,2 \times \text{Al} - 0,1 \quad (\text{i})$$

Nótese que en la fórmula anterior el símbolo de cada elemento representa el contenido de cada elemento (en % en masa) en el material de soldadura.

35 P: 0,008 % o menos

El P (fósforo) se encuentra como impureza y es un elemento que aumenta considerablemente la tendencia a la solidificación durante la soldadura e incluso aumenta la tendencia al agrietamiento por relajación de tensiones del metal soldado cuando se usa a altas temperaturas. Por esta razón, es necesario hacer que el contenido de P se fije en valores de 0,008 % o menos. Convenientemente, el contenido de P es de 0,007 % o menos. No se proporciona especialmente un límite inferior para el contenido de P ya que se prefiere que el contenido de P sea lo menor posible, pero una reducción excesiva del contenido de P conduce a un aumento de los costes de producción. Por esta razón, el contenido de P es convenientemente de 0,0005 % o más, y, más convenientemente, de 0,001 % o más.

S: 0,002 % o menos

Como en el caso del P, el S (azufre) se encuentra como impureza y es un elemento que aumenta considerablemente las tendencias al agrietamiento por solidificación y al agrietamiento por relajación de tensiones. Por esta razón, es necesario que el contenido de S se establezca en valores de 0,002 % o menos. Convenientemente, el contenido de S es de 0,0015 % o menos. No se proporciona de manera específica un límite inferior para el contenido de S, ya que, cuanto menor es dicho contenido, mejor, pero una reducción excesiva del contenido de S conduce a un aumento de los costes de producción. Por esta razón, el contenido de S es convenientemente de 0,0002 % o más, y, más convenientemente, de 0,0005 % o más.

Ni: más de 56,0 % hasta 60,0 % o menos

El Ni (níquel) es el elemento que garantiza la estabilidad estructural del metal soldado a largo plazo, contribuyendo a garantizar la resistencia a la fluencia. Además, el Ni es también un elemento que influye en la fuerza impulsora de la precipitación de los compuestos intermetálicos que contienen Al y tiene una influencia indirecta en la resistencia a la fluencia y en la tendencia al agrietamiento por relajación de tensiones del metal soldado. Con el fin de garantizar la

resistencia a la fluencia y la resistencia al agrietamiento por relajación de tensiones necesarias dentro de los intervalos de los otros elementos de la aleación en la presente invención, es necesario fijar el contenido de Ni para que sea mayor de 56,0 % y del 60,0 % o menos. Convenientemente, el contenido de Ni es de 57,0 % o más y, de 59,0 % o menos.

5 Co: de 8,0 a 12,0 %

Como en el caso del Ni, el Co (cobalto) es un elemento que garantiza la estabilidad estructural de la aleación a largo plazo, contribuyendo a garantizar la resistencia a la fluencia. Además, el Co es también un elemento que influye en la fuerza impulsora de la precipitación de los compuestos intermetálicos que contienen Al y tiene una influencia indirecta en la resistencia a la fluencia y en la tendencia al agrietamiento por relajación de tensiones del metal soldado. Con el fin de garantizar la resistencia a la fluencia y la resistencia al agrietamiento por relajación de tensiones necesarias dentro de los intervalos de los otros elementos de la aleación en la presente invención, es necesario fijar el contenido de Co para que esté comprendido entre 8,0 y 12,0 %. Convenientemente, el contenido de Co es de 9,0 % o más y, convenientemente, de 11,0 % o menos.

Cr: de 18,0 a 22,0 %.

15 El Cr (cromo) es un elemento esencial para conseguir la resistencia frente a la oxidación y la resistencia frente a la corrosión del metal soldado a altas temperaturas. Además, el Cr es también un elemento que influye en la fuerza impulsora de la precipitación de los compuestos intermetálicos que contienen Al y tiene una influencia indirecta en la resistencia a la fluencia y en la tendencia al agrietamiento por relajación de tensiones del metal soldado. Sin embargo, el exceso de contenido de Cr provoca que disminuya la estabilidad estructural a altas temperaturas, lo que conduce a la disminución de la resistencia a la fluencia. Con el fin de garantizar la resistencia a la fluencia y la resistencia al agrietamiento por relajación de tensiones necesarias dentro de los intervalos de los otros elementos de la aleación en la presente invención, es necesario fijar el contenido de Cr para que esté comprendido entre 18,0 y 22,0 %. Convenientemente, el contenido de Cr es de 19,0 % o más y, convenientemente, de 21,0 % o menos.

Mo: de 6,0 a 10,0 %

25 El Mo (molibdeno) es un elemento que contribuye considerablemente a aumentar la resistencia a la fluencia del metal soldado al disolverse en la matriz. Con el fin de conseguir que este efecto se produzca suficientemente, es necesario que el contenido de Mo sea de 6,0 % o más. Sin embargo, el Mo influye en la fuerza impulsora de la precipitación de los compuestos intermetálicos que contienen Al y, dentro de los intervalos de los otros elementos de la aleación en la presente invención, el contenido excesivo en Mo más bien provoca que disminuyan la resistencia a la fluencia y la resistencia al agrietamiento por relajación de tensiones. Por esta razón, el contenido de Mo es de 10,0 % o menos. Convenientemente, el contenido de Mo es de 7,0 % o más y es convenientemente de 9,0 % o menos.

Ti: de 0,01 a 0,50 %

35 El Ti (titanio) se combina con Ni para precipitar finamente en granos en forma de compuesto intermetálico, contribuyendo a mejorar la resistencia a la fluencia del metal soldado. Para obtener este efecto, es necesario que el contenido de Ti sea de 0,01 % o más. Sin embargo, si el contenido de Ti es excesivo, ello lleva a una precipitación excesiva de fases de compuesto intermetálico, aumentando la tendencia al agrietamiento por relajación de tensiones del metal soldado. Por esta razón, el contenido de Ti es de 0,50 % o menos. Convenientemente, el contenido de Ti es de 0,05 % o más y es, convenientemente, de 0,40 % o menos.

Al: de 0,50 a 1,00 %

40 El aluminio se encuentra en la aleación como desoxidante. El Al se combina con Ni para precipitar finamente en forma de compuesto intermetálico y también es un elemento eficaz para conseguir la resistencia a la fluencia del metal soldado. Por otra parte, un contenido de Al excesivo conduce a una precipitación excesiva de fases de compuestos intermetálicos, aumentando la tendencia al agrietamiento por relajación de tensiones. De manera adicional, el Al reacciona con el oxígeno en el baño de fusión en la soldadura para formar su óxido. El óxido permanece sobre la superficie de la gota en forma de escoria de soldadura junto con óxidos que han estado presentes como óxidos sobre la superficie del material de soldadura y migran al baño de fusión con la fusión del material de soldadura, provocando una falta de fusión. Con el fin de garantizar la resistencia a la fluencia y la resistencia al agrietamiento por relajación de tensiones, dentro de los intervalos de los otros elementos de la aleación en la presente invención, así como para conseguir evitar la falta de fusión necesaria para una excelente soldabilidad en fabricación, es necesario establecer el contenido de Al en cantidades de 0,50 a 1,00 %. Convenientemente, el contenido de Al es de 0,60 % o más y de 0,90 % o menos.

N: 0,010 % o menos

55 El N (nitrógeno) es un elemento que contribuye a mejorar la estabilidad estructural del metal soldado, pero un contenido excesivo de nitrógeno provoca que precipiten nitruros en gran cantidad en el uso a temperaturas altas, lo que conduce a una disminución de la ductilidad y de la resistencia del metal soldado. Por esta razón, es necesario establecer el contenido de nitrógeno en valores de 0,010 % o menos. El contenido de N es, convenientemente, de 0,008 % o menos.

Aunque no se necesita especialmente proporcionar un límite inferior del contenido de N, una disminución extrema del contenido de N conduce a un aumento de los costes de producción del material de soldadura y, por lo tanto, el contenido de N es, convenientemente, de 0,0005 % o más.

O: 0,010 % o menos

- 5 El O (oxígeno) se encuentra como impureza y reacciona con elementos con los que tiene fuerte afinidad, como Al o Si, en el baño de fusión cuando se suelda, para formar óxidos. Estos óxidos permanecen en la superficie de la gota en forma de escoria de soldadura junto con óxidos que han estado presentes como óxidos sobre la superficie del material de soldadura y migran al baño de fusión con la fusión del material de soldadura, provocando una falta de fusión. Por esta razón, es necesario fijar el contenido de O en valores de 0,010 % o menores. Convenientemente, el contenido de O es de 0,008 % o menos. No se proporciona especialmente un límite inferior para el contenido de O ya que, cuanto menor es el contenido de O, mejor, pero una reducción excesiva del contenido de O conduce a un aumento en los costes de producción. Por esta razón, el contenido de O es, convenientemente, de 0,0005 % o más, y, más convenientemente, de 0,001 % o más.

Nb: de 0 a 0,50 %

- 15 El Nb (niobio) se combina con el Ni para precipitar en forma de compuesto intermetálico o se combina con el carbono y el nitrógeno para precipitar en forma de un carbonitruro fino, lo que contribuye a la mejora de la resistencia a la fluencia del metal soldado. Por esta razón, puede haber Nb para obtener los efectos descritos previamente. Sin embargo, un contenido excesivo de Nb conduce a una excesiva precipitación del compuesto intermetálico y del carbonitruro, lo que aumenta la tendencia al agrietamiento por relajación de tensiones del metal soldado. Por esta razón, la cantidad de Nb es de 0,50 % o menos, si está presente. Convenientemente, el contenido de Nb es de 0,40 % o menos.

Con el fin de obtener de manera estable los efectos del Nb, el contenido de Nb es, convenientemente, de 0,01 % o más, y, más convenientemente, de 0,05 % o más.

B: de 0 a 0,0050 %

- 25 En el metal soldado, el B (boro) se segrega sobre las fronteras de grano en el uso a altas temperaturas, de modo que refuerza las fronteras de grano y somete los carburos de las fronteras de grano a una dispersión fina, y es un elemento eficaz para aumentar la resistencia a la fluencia. Por esta razón, la aleación puede contener boro para obtener los efectos descritos previamente. Sin embargo, cuando la cantidad de B es grande, aumenta considerablemente la tendencia a la solidificación. Por esta razón, la cantidad de B es de 0,0050 % o menos, si está presente. Convenientemente, el contenido de B es de 0,0040 % o menos.

Con el fin de obtener de manera estable los efectos del B, el contenido de B es, convenientemente, de 0,0002 % o más, y, más convenientemente, de 0,0005 % o más.

Ca: de 0 a 0,050 %

- 35 El Ca (calcio) mejora la funcionalidad en caliente de la aleación, aumentando la productividad del material de soldadura. Por esta razón, el Ca puede estar presente en la aleación, para obtener este efecto. Sin embargo, cuando el contenido de Ca es excesivo, el Ca se combina con oxígeno en la soldadura, para producir escoria de soldadura, lo que provoca falta de fusión. Por esta razón, la cantidad de Ca es de 0,050 % o menos, si está presente. Convenientemente, el contenido de Ca es de 0,020 % o menos.

- 40 Con el fin de obtener de manera estable los efectos del Ca, el contenido de Ca es, convenientemente, de 0,0005 % o más, y, más convenientemente, de 0,001 % o más.

Mg: de 0 a 0,050 %

- 45 Como en el caso del Ca, el Mg (magnesio) mejora la funcionalidad en caliente de la aleación, aumentando la productividad del material de soldadura. Por esta razón, el Mg puede estar presente en la aleación, para obtener este efecto. Sin embargo, cuando el contenido de Mg es excesivo, el Mg se combina con el oxígeno en la soldadura, para producir escoria de soldadura, lo que provoca falta de fusión. Por esta razón, la cantidad de Mg es de 0,050 % o menos, si está presente. Convenientemente, el contenido de Mg es de 0,020 % o menos.

Con el fin de obtener de manera estable los efectos del Mg, el contenido de Mg es, convenientemente, de 0,0005 % o más, y, más convenientemente, de 0,001 % o más.

Metales de tierras raras: de 0 a 0,20 %

- 50 Como en el caso del calcio y del magnesio, los metales de tierras raras mejoran la funcionalidad en caliente de la aleación, aumentando la productividad del material de soldadura. Por esta razón, los metales de tierras raras pueden estar presentes en la aleación, para obtener este efecto. Sin embargo, cuando el contenido de metales de tierras raras es excesivo, los metales de tierras raras se combinan con el oxígeno en la soldadura, para producir escoria de

soldadura, lo que provoca falta de fusión. Por esta razón, la cantidad de metales de tierras raras es de 0,20 % o menos, si están presentes. Convenientemente, el contenido de metales de tierras raras es de 0,10 % o menos.

Con el fin de obtener de manera estable los efectos de los metales de tierras raras, el contenido de metales de tierras raras es, convenientemente, de 0,01 % o más, y, más convenientemente, de 0,02 % o más.

5 Nótese que la expresión "metales de tierras raras" es el término genérico para Sc, Y y los lantánidos, en total 17 elementos, y la expresión "contenido de metales de tierras raras" se refiere al contenido total de uno, de dos o de más elementos escogidos entre todos los denominados metales de tierras raras. Además, típicamente, los metales de tierras raras contenidos están en forma de metal de Misch. Por esta razón, los metales de tierras raras pueden estar contenidos, por ejemplo, en forma de metal de Misch, de tal modo que la cantidad de metales de tierras raras esté comprendida en el intervalo previamente descrito.

10 Para el material de soldadura para aleaciones a base de níquel resistentes al calor según la presente invención, la composición química incluye los elementos mencionados previamente, y el resto es Fe e impurezas. El término "impurezas" se refiere aquí a componentes que se mezclan en el acero cuando se produce el acero industrialmente debido a diversos factores entre los que se incluyen materias primas como minerales y chatarras, y los procesos de producción, y que se deja que se mezclen en el acero en intervalos de cantidades en los que las impurezas no tienen efectos adversos sobre la presente invención.

(B) Espesor de la capa de óxido que existe sobre la superficie del material de soldadura para aleaciones a base de níquel resistentes al calor

20 Los óxidos presentes sobre la superficie del material de soldadura migran al baño de fusión con la fusión del material de soldadura y, en particular cuando el espesor de la capa de óxidos presente sobre la superficie del material de soldadura supera 30  $\mu\text{m}$ , permanecen sobre la superficie de la gota en forma de escoria de soldadura junto con los óxidos que se forman por reacción en la soldadura. Estos óxidos tienen puntos de fusión altos y no se funden en la soldadura en las pasadas siguientes, provocando así falta de fusión. Por esta razón, es necesario establecer que el espesor de la capa de óxidos sobre la superficie del material de soldadura sea de 30  $\mu\text{m}$  o menos. Nótese que se prefiere que el espesor de la capa de óxidos que hay sobre la superficie del material de soldadura sea el menor posible.

25 Por ejemplo, para producir el material de soldadura, llevar a cabo un tratamiento térmico en atmósfera de un gas reductor como hidrógeno evita la oxidación de la superficie, permitiendo así ajustar el espesor de la capa de óxido sobre la superficie del material de soldadura a valores de 30  $\mu\text{m}$  o menos. Además, cuando se produce el material de soldadura, en el caso de que se forme una capa de óxido (casquilla de óxido) sobre la superficie mediante tratamientos térmicos en la atmósfera o gases de combustión, la eliminación mecánica mediante tratamientos como decapado, pulido o raspado abrasivo permite rectificar el espesor de la capa de óxido sobre la superficie del material de soldadura de forma que sea de 30  $\mu\text{m}$  o menos.

30 En lo que precede, se ha descrito con detalle el material de soldadura para aleaciones a base de Ni resistentes al calor y el uso del material de soldadura para aleaciones a base de Ni resistentes al calor puede proporcionar una excelente capacidad de soldadura en el proceso de fabricación. De este modo, usando este material de soldadura, es posible obtener un metal soldado que es excelente en cuanto a la resistencia al agrietamiento por relajación de tensiones y a la resistencia a la fluencia cuando se usa a altas temperaturas. Además, usando este material de soldadura, es posible obtener una unión soldada que se forma a partir de un metal soldado que tiene las propiedades descritas previamente y un metal de base de una aleación a base de Ni resistente al calor excelente en cuanto a resistencia a altas temperaturas.

(C) Composición química del metal de base de la aleación a base de Ni resistente al calor.

35 Para obtener la unión soldada usando el material de soldadura para aleaciones a base de Ni resistentes al calor descrito previamente, el uso de una aleación a base de Ni resistente al calor, como metal de base, que contiene: Ni: de 41,0 a 60,0 %, Cr: de 18,0 a 25,0 % y uno o más elementos entre Mo y W: de 6,0 a 10,0 % en total y que es excelente en cuanto a su resistencia a altas temperaturas, permite que el metal de base tenga excelentes ductilidad y resistencia a la fluencia en el intervalo de altas temperaturas, lo cual se prefiere.

40 Cuando se usa como metal de base una aleación a base de Ni resistente al calor con una resistencia excelente a altas temperaturas, el metal de base tiene preferiblemente la composición química descrita anteriormente. La razón para ello se describirá a continuación.

50 Ni: de 41,0 a 60,0 %

55 El Ni estabiliza la microestructura del metal a altas temperaturas y es un elemento eficaz para garantizar la resistencia a la fluencia. Para el metal de base, no hay necesidad de considerar la falta de fusión, lo que plantea problemas en el metal soldado y, de este modo, es conveniente que el metal de base contenga 41,0 % de Ni o más, para obtener el efecto. Sin embargo, puesto que el Ni es un elemento caro, su uso en cantidades grandes conduce a un aumento de los costes. Por esta razón, el límite superior del contenido de Ni es convenientemente 60,0 %. Más convenientemente, el contenido de Ni es de 42 % o más, y más convenientemente, de 59,0 % o menos.

## ES 2 803 574 T3

Cr: de 18,0 a 25,0 %

5 Como en el caso del metal soldado, el Cr es un elemento eficaz para garantizar la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión del metal de base a altas temperaturas. Para obtener de manera suficiente estos efectos, es conveniente que el metal de base contenga 18,0 % o más de Cr. Para el metal de base, no es necesario considerar la falta de fusión, que plantea problemas en el metal soldado, pero un contenido excesivo de Cr degrada la estabilidad de la micro-estructura del metal a temperaturas altas, lo que conduce a una disminución de la resistencia a la fluencia. Por esta razón, el contenido de Cr es, convenientemente, de 25,0 % o menos. Más convenientemente, el contenido de Cr es de 19,0 % o más, y más convenientemente de 24,0 % o menos.

Uno o más de los elementos Mo y W: de 6,0 a 10,0 % en total

10 El Mo y el W (wolframio) se disuelven ambos en la matriz y son elementos que contribuyen considerablemente al aumento de la resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Para el metal de base, no es necesario considerar la falta de fusión, que plantea problemas en el metal soldado, y, de este modo, ambos elementos, Mo y W, se pueden utilizar en el metal de base para obtener el efecto descrito previamente. Por lo tanto, en total, el contenido de uno o ambos elementos, Mo y W, puede ser de 6,0 % o más. Sin embargo, puesto que tanto el Mo como el W son ambos elementos caros, su uso en cantidades grandes conduce a un aumento de los costes. Por esta razón, el contenido total de uno o más de los elementos Mo y W es, convenientemente, de 10,0 % o menos. El contenido total de uno o más de los elementos Mo y W en el metal de base es, más convenientemente, de 6,5 % o más, y, más convenientemente, de 9,5 % o menos.

20 Nótese que no es necesario que el metal contenga Mo y W combinados. En el caso de que contenga Mo solamente, el contenido de Mo puede ser de 6,0 a 10,0 %, y en el caso de que contenga W solamente, el contenido de W puede ser de 6,0 a 10,0 %.

Es preferible que el metal de base de la aleación a base de Ni resistente al calor con una resistencia excelente a altas temperaturas contenga Ni, Cr, y uno o más elementos entre Mo y W dentro de los intervalos descritos previamente, así como elementos en las cantidades que se describen a continuación, siendo el resto Fe e impurezas.

25 C: 0,04 a 0,12 %

30 El C es un elemento que aumenta la estabilidad estructural del metal de base y precipita en forma de carburos, contribuyendo al aumento de la resistencia a la fluencia. A diferencia del metal soldado, que se usa tal como se solidifica, el metal de base se somete a tratamiento térmico para conseguir su homogeneización, lo que hace más sencillo obtener los efectos deseados. Por esta razón, es preferible que el metal de base contenga C, cuya cantidad puede ser 0,04 % o más. Sin embargo, si el contenido de C es excesivo, ello provoca que se generen carburos de textura gruesa a altas temperaturas, lo que lleva, por el contrario, a una disminución de la resistencia a la fluencia. Por esta razón, cuando el metal de base contiene C, la cantidad de C es, convenientemente, de 0,12 % o menos. Más convenientemente, el contenido de C es de 0,06 % o más, y más convenientemente, de 0,10 % o menos.

Si: 1,00 % o menos

35 El Si tiene una función de desoxidación, pero un contenido excesivo de Si hace que disminuya la resistencia. Sin embargo, para el metal de base, no es necesario considerar la falta de fusión, que plantea problemas en el metal soldado y, de este modo, cuando el metal de base contiene Si, la cantidad de Si es, convenientemente, de 1,00 % o menos y más convenientemente de 0,80 % o menos. Nótese que no se proporciona un límite inferior del contenido de Si, pero si el contenido de Si se disminuye excesivamente, el efecto de desoxidación resulta insuficiente, y aumenta el índice o grado de limpieza de la aleación, lo que significa que la limpieza de la aleación disminuye, lo que lleva a un aumento de los costes de producción. Por esta razón, el contenido de Si es, convenientemente, de 0,01 % o más, y, más convenientemente, de 0,02 % o más.

Mn: 1,50 % o menos

45 Como en el caso del Si, el Mn tiene una función desoxidante y, además, aumenta la estabilidad estructural, contribuyendo no poco a garantizar la resistencia a la fluencia. Por esta razón, es preferible que el metal de base contenga Mn. Sin, embargo, un contenido excesivo de Mn provoca fragilización. Por lo tanto, cuando el metal de base contiene Mn, la cantidad de Mn es convenientemente de 1,50 % o menos, más convenientemente de 1,20 % o menos. No se proporciona especialmente un límite inferior para el contenido de Mn, pero, convenientemente, el contenido de Mn es de 0,01 % o más, y más convenientemente, de 0,02 % o más

50 P: 0,03 % o menos

55 El P está contenido como impureza, y una cantidad excesiva de P lleva a una disminución de la ductilidad por fluencia y aumenta la tendencia al agrietamiento por licuación y la tendencia al agrietamiento por relajación de tensiones de la zona soldada afectada por calor (HAZ, por sus siglas en inglés). Por esta razón, el contenido de P en el metal de base es, convenientemente, de 0,03 % o menos, más convenientemente, de 0,015 % o menos. No se proporciona especialmente un límite inferior del contenido de P, pero una reducción extrema del contenido de P lleva a un aumento

significativo de los costes de producción de la aleación, y, de este modo, el contenido de P es, convenientemente, de 0,001% o más y, más convenientemente, de 0,002 % o más.

S: 0,01 % o menos

5 Como en el caso del P, el S está como impureza, y un contenido excesivo de S lleva a una disminución de la ductilidad por fluencia y aumenta la tendencia al agrietamiento por licuación y la tendencia al agrietamiento por relajación de tensiones de la zona soldada afectada por calor. Por esta razón, el contenido de S en el metal de base es, convenientemente, de 0,01 % o menos, más convenientemente, de 0,005 % o menos. No se proporciona especialmente un límite inferior del contenido de S, pero una reducción extrema del contenido de S lleva a un aumento significativo de los costes de producción de la aleación, y, de este modo, el contenido de S es, convenientemente, de 10 0,0002% o más y, más convenientemente, de 0,0005 % o más.

Co: 15,0 % o menos

También en el metal de base, el Co aumenta la estabilidad estructural a altas temperaturas, contribuyendo a garantizar la resistencia a la fluencia. Por esta razón, es preferible que el metal de base contenga Co. Sin embargo, puesto que el Co es un elemento muy caro, cuando el metal de base contiene Co es conveniente que la cantidad de Co sea 15,0 15 % o menos, más convenientemente 13,0 % o menos. Convenientemente, el contenido de Co es de 0,01 % o más, y, más convenientemente, de 0,03 % o más.

Ti: de 0,01 a 0,50 %

También en el metal de base, el Ti precipita en granos en forma de compuesto intermetálico fino y como carbo-nitruros, y es un elemento que contribuye a la resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Por esta razón, es preferible que el metal de base contenga Ti, y la cantidad de Ti puede ser de 0,01 % o más. Sin embargo, si la cantidad contenida de Ti es excesiva, ello provoca que se generen el compuesto intermetálico y el carbo-nitruro en cantidades grandes, lo que conduce a una disminución de la resistencia. Por esta razón, cuando el metal de base contiene Ti, es conveniente que la cantidad de Ti sea de 0,50 % o menos, Más convenientemente, el contenido de Ti es de 0,05 % o más y, más convenientemente, de 0,40 % o menos.

25 Nb: 0,50 % o menos

También en el metal de base, el Nb se combina con Ni para precipitar en forma de compuesto intermetálico, o se combina con carbono y nitrógeno para precipitar en forma de un fino carbo-nitruro, contribuyendo al aumento de la resistencia a la fluencia a altas temperaturas. Por esta razón, es preferible que el metal de base contenga Nb. Sin embargo, un contenido excesivo de Nb lleva a una precipitación excesiva del compuesto intermetálico y del carbo-nitruro, lo que provoca una disminución de la resistencia. Por esta razón, cuando el metal de base contiene Nb, la cantidad de Nb es, convenientemente, 0,50 % o menos, más convenientemente, 0,40 % o menos. El contenido de Nb es, convenientemente, 0,01 % o más, más convenientemente, 0,05 % o más.

N: 0,010 % o menos

35 El N es un elemento eficaz para estabilizar la micro-estructura metálica. Por esta razón, es preferible que el metal de base contenga N. Sin embargo, un contenido excesivo de N provoca que precipiten carbo-nitruros en grandes cantidades cuando se usa el metal, lo que hace que disminuyan la ductilidad y la resistencia. Por esta razón, cuando el metal de base contiene N, la cantidad de N es convenientemente de 0,010 % o menos, más convenientemente, de 0,008 % o menos. No hay una necesidad especial de proporcionar un límite inferior para el contenido de N, pero una reducción extrema del contenido de N lleva a un aumento de los costes de producción y, de esta forma, el contenido de N es, convenientemente, de 0,0005 % o más.

B: 0,0050 % o menos

45 También en el metal de base, el B se segrega en las fronteras de grano cuando el metal se usa a altas temperaturas, de modo que refuerza las fronteras de grano y somete los carburos de las fronteras de grano a una dispersión fina, y es un elemento eficaz para aumentar la resistencia a la fluencia. Por esta razón, es preferible que el metal de base contenga B. Sin embargo, si la cantidad contenida de B es grande, aumenta la tendencia al agrietamiento por licuación de la zona soldada afectada por el calor. Por esta razón, cuando el metal de base contiene B, la cantidad de B es, convenientemente, 0,0050 % o menos, más convenientemente, 0,0040 % o menos. Nótese que el contenido de B es convenientemente de 0,0002 % o más, y, más convenientemente, 0,0005 % o más.

Al: 1,50 % o menos

50 El Al está en el metal como desoxidante y se combina con el Ni para precipitar finamente en granos en forma de un compuesto intermetálico, y es un elemento eficaz para aumentar la resistencia a la fluencia. En el metal de base, no hay necesidad de considerar falta de fusión, que plantea problemas en el metal soldado y, a diferencia del metal soldado, que se usa tal cual se solidifica, el metal de base se somete a tratamiento térmico para conseguir su homogeneización, lo que hace más fácil obtener la resistencia a la fluencia. Por esta razón, es preferible que el metal

de base contenga Al. Sin embargo, si la cantidad de Al es grande, ello provoca una pérdida de funcionalidad o manejabilidad del metal, lo que lleva a una disminución de la productividad. Por esta razón, cuando el metal de base contiene Al, la cantidad de Al es, convenientemente, 1,50 % o menos, más convenientemente 1,30 % o menos. El contenido de Al es, convenientemente, 0,001 % o más, y más convenientemente 0,005 % o más.

5 A continuación, se describirá la presente invención más específicamente por medio de ejemplos, pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos.

**Ejemplo**

10 Se sometieron las aleaciones X e Y cuyas composiciones químicas son las mostradas en la tabla 1 a fusión en el laboratorio y se moldearon como lingotes, y sobre los lingotes se realizaron los tratamientos de forjado en caliente, laminado en caliente, tratamiento por calor y mecanizado, para fabricar placas de aleación cada una de ellas con un espesor de 12 mm, con una anchura de 50 mm y una longitud de 100 mm, que se usaron como metales de base de soldadura.

15 Por otra parte, las aleaciones A a K con las composiciones químicas mostradas en la tabla 2 se sometieron a fusión en el laboratorio y se moldearon como lingotes, y sobre los lingotes se realizaron los tratamientos de forjado en caliente, laminado en caliente y tratamiento por calor para fabricar materiales de soldadura (alambres de soldadura), cada uno de ellos con un diámetro exterior de 1,2 mm. Nótese que, en la fabricación de cada material de soldadura, el espesor de la capa de óxido (cascarilla de óxido) sobre la superficie del material de soldadura se cambió ajustando la atmósfera del tratamiento por calor en el proceso de fabricación del material de soldadura. Después, se midió el espesor de cada capa de óxido en secciones transversales obtenidas cortando el material de soldadura en dirección perpendicular a la dirección longitudinal del material de soldadura (en lo sucesivo, denominado corte transversal) y se determinó el promedio del espesor.

Tabla 1

	Composición química (en % en masa; resto: Fe e impurezas)														
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Cr	Mo	W	Ti	Nb	Al	B	N
X	0,07	0,14	0,08	0,002	0,001	54,5	11,8	21,9	9,1	-	0,38	0,01	1,18	0,0015	0,005
Y	0,09	0,15	1,25	0,008	0,001	44,8	0,01	22,8	0,02	7,6	0,11	0,22	0,015	0,0018	0,006

Tabla 2

Aleación	Composición química (en % en masa; resto: Fe e impurezas)													Valor en el lado derecho de la fórmula (i)**	Otros
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Cr	Mo	Ti	Al	O	N		
A	0,10	0,03	0,83	0,002	0,001	58,1	10,3	20,8	8,3	0,35	0,82	0,004	0,005	0,06	-
B	0,11	0,08	0,87	0,003	0,001	57,4	10,9	21,2	8,1	0,28	0,77	0,003	0,008	0,05	Nb: 0,02; Ca: 0,001
C	0,09	0,01	0,86	0,002	0,001	58,4	9,8	20,2	9,2	0,29	0,90	0,005	0,006	0,08	B: 0,0012; Mg: 0,002
D	0,10	0,05	0,81	0,003	0,002	59,2	8,9	21,7	7,6	0,32	0,80	0,004	0,005	0,06	Metales de tierras raras: 0,01
E	0,08	0,06	0,77	0,002	0,001	56,1	11,4	20,4	9,1	0,25	1,44*	0,005	0,006	0,19	-
F	0,09	0,52*	0,70	0,002	0,001	56,2	11,3	20,7	9,0	0,34	0,94	0,021*	0,005	0,09	Ca: 0,005
G	0,12	0,08	0,55	0,001	0,001	54,1*	12,3*	21,1	10,4*	0,20	0,98	0,009	0,004	0,10	Mg: 0,008
H	0,09	0,09	0,10	0,004	0,001	59,0	10,8	19,9	8,4	0,34	0,81	0,005	0,005	0,06	-
I	0,08	0,10	0,05	0,002	0,001	59,1	10,4	20,5	8,5	0,31	0,84	0,004	0,005	0,07	-
J	0,10	0,10	1,05	0,003	0,001	57,1	10,5	20,6	8,0	0,28	0,96	0,003	0,004	0,09	-
K	0,09	0,07	0,54	0,003	0,001	57,6	10,4	20,2	7,9	0,32	0,80	0,002	0,005	0,06	-

\*Indica que la composición química se sale del intervalo definido en la presente invención

\*\* Mn  $\geq$  0,2 x Al - 0,1 ... (i)

## ES 2 803 574 T3

5 La placa de aleación del metal base de soldadura descrita previamente se biseló para incluir una ranura de tipo V, que tenía un ángulo de 30° y una profundidad de 1 mm, en la dirección longitudinal de la placa de aleación y luego se colocó sobre una placa de acero comercial SM400B definido en JIS G 3106 (2008) que tenía un espesor de 25 mm, una anchura de 200 mm y una longitud de 200 mm, con la circunferencia de la placa de aleación sometida a soldadura de restricción utilizando el electrodo de base níquel E Ni 6182 definido en JIS Z 3224 (2010) como electrodo recubierto.

A continuación, se realizó una soldadura multicapa en el bisel utilizando los materiales de soldadura A a K mencionados anteriormente, mediante soldadura TIG, con un aporte de calor de 6 a 12 kJ/cm para fabricar dos uniones soldadas para cada material de soldadura.

10 Para cada material de soldadura, una de las uniones soldadas se usó tal cual se había soldado, y la otra se usó tras ser sometida a un tratamiento de envejecimiento por calor a 700 °C y durante 500 horas, para el ensayo siguiente.

15 En primer lugar, se tomaron cinco cortes transversales de cada una de las uniones soldadas tal como se habían soldado y tras ser sometidas al tratamiento de envejecimiento por calor, se sometieron a pulido espejo y decapado y luego se sometieron a examen microscópico en un microscopio óptico para determinar la presencia o ausencia de defectos en el metal soldado. Se determinó que la unión soldada era “buena” cuando no se detectó ni falta de fusión ni agrietamiento en ninguno de los cinco cortes transversales, mientras que se consideró “aceptable” cuando se detectó o falta de fusión o una grieta que medía menos de 0,2 mm en solo uno de los cinco cortes transversales, y en este caso se consideró que la unión estaba “aprobada”. Por otra parte, se juzgó que la unión estaba “rechazada” cuando se observó falta de fusión o una grieta en dos o más cortes transversales de los cinco, cuando se encontró falta de fusión o una grieta en solo un corte transversal, pero el tamaño de la zona de falta de fusión o de la grieta superaba 0,2 mm, o cuando había dos o más zonas de falta de fusión o grietas.

20 Luego, a partir de una unión soldada que se había considerado “aprobada” como resultado del examen microscópico, se tomó una muestra de varilla redonda para realizar el ensayo de ruptura a la fluencia de tal forma que el metal soldado se coloca en el centro de la parte paralela de la muestra; se realizó el ensayo de ruptura a la fluencia bajo las condiciones de 700 °C y 196 MPa y el tiempo de rotura objetivo de una placa de aleación para metal de base fue de 1000 horas; y se consideró “aprobada” la unión soldada cuando el tiempo de rotura de la muestra del ensayo de rotura por fluencia para la varilla redonda satisfacía el tiempo de rotura objetivo (1000 horas) de la placa de aleación de metal base descrita previamente.

25 La tabla 3 muestra conjuntamente los espesores de la capa de óxido sobre las superficies de los materiales de soldadura y los resultados del ensayo descrito previamente. Nótese que los símbolos “oo” y “o” en la columna “observaciones en la sección transversal” de la tabla 3 indican que se calificó una unión soldada respectivamente como “buena” y “aceptable”. Por el contrario, el símbolo “x” indica que se calificó la unión soldada como “rechazada”. Además, el símbolo “o” en la columna “resultado del ensayo de rotura a la fluencia” indica que el resultado del ensayo de ruptura a la fluencia fue “aprobado” satisfaciendo el tiempo de rotura objetivo (1000 horas) de la placa de aleación de metal de base, y el símbolo “-” indica que no se llevó a cabo el ensayo de rotura a la fluencia debido a que se apreció falta de fusión en la observación de la sección transversal de la unión soldada tal cual, según fue soldada.

Tabla 3

Unión soldada nº	Aleación para el metal de base de soldadura	Aleación para el material de soldadura	Espesor de la capa de óxido de la superficie del material de soldadura (µm)	Observaciones sobre la sección transversal		Resultado del ensayo de rotura a la fluencia	
				Tal como se soldó, sin tratamiento posterior	Tras tratamiento de envejecimiento por calor		
1	X	A	< 1,0	oo	oo	o	Ejemplo de la invención
2			12,3	oo	oo	o	
3			24,5	oo	oo	o	
4			36,8 *	x #1	x #1	-	Ejemplo de comparación
5	Y	A	< 1,0	oo	oo	o	Ejemplo de la invención
6			12,3	oo	oo	o	
7			24,5	oo	oo	o	
8			36,8 *	x #1	x #1	-	Ejemplo de comparación

Tabla 3 (continuación)

Unión soldada nº	Aleación para el metal de base de soldadura	Aleación para el material de soldadura	Espesor de la capa de óxido de la superficie del material de soldadura (µm)	Observaciones sobre la sección transversal		Resultado del ensayo de rotura a la fluencia	
				Tal como se soldó, sin tratamiento posterior	Tras tratamiento de envejecimiento por calor		
9	X	B	< 1,0	oo	o #4	o	Ejemplo de la invención
10			9,8	oo	o #4	o	
11			34,8 *	x #1	x #1	-	Ejemplo de comparación
12		C	< 1,0	oo	o #4	o	Ejemplo de la invención
13		D	< 1,0	oo	o #4	o	
14		E *	< 1,0	x #1	x #1, 2	-	Ejemplo de comparación
15		F *	< 1,0	x #1	x #1	-	
16		G *	< 1,0	o	x #2	o	
17		H	< 1,0	oo	oo	o	
18		I	< 1,0	o #3	o #3	o	Ejemplo de la invención
19		J	< 1,0	oo	oo	o	
20		K	< 1,0	oo	oo	o	
21			14,6	oo	oo	o	
22			28,6	oo	oo	o	

\* Indica que la composición química cae fuera de los intervalos definidos en la presente invención

#1 Indica que se observó zona de falta de fusión en dos o más cortes transversales de cinco, o que se observó una zona de falta de fusión en solo un corte transversal pero el tamaño de la misma superaba 0,2 mm

#2 Indica que se observó una grieta por relajación de tensiones en dos o más cortes transversales de cinco, o que se observó una grieta por relajación de tensiones en solo un corte transversal pero el tamaño de la misma superaba 0,2 mm

#3 Indica que se observó una zona de falta de fusión con un tamaño de 0,2 mm o menos en solamente un corte transversal de cinco

#4 Indica que se observó una grieta por relajación de tensiones con un tamaño de 0,2 mm o menos en solamente un corte transversal de cinco

La tabla 3 muestra que solamente cuando una unión soldada incluye el material de soldadura para las aleaciones a base de Ni resistentes al calor con una composición química y un espesor de la capa de óxido sobre su superficie que satisfacen los intervalos definidos en la presente invención, la unión soldada es una unión soldada resistente, sólida, de buena calidad, sin zonas de falta de fusión y sin agrietamiento por relajación de tensiones tras envejecimiento, debido a que la unión soldada puede disminuir la escoria de soldadura que permanece sobre la gota soldada, lo que permite en una pasada sucesiva que la gota precedente se funda de manera suficiente y que la unión soldada tenga una resistencia a la fluencia alta ya que su ensayo de rotura a la fluencia da como resultado "aprobado". En particular, se muestra que, en el caso en que la cantidad de Mn en el material de soldadura satisfaga la fórmula (i) descrita previamente en el texto, en relación con la cantidad de Al, y en el caso en el que los contenidos de Ni, Cr, Mo y Co satisfagan los intervalos más convenientes, no hay en ningún caso ni minúsculas zonas de falta de fusión ni grietas por relajación de tensiones, y, en consecuencia, el material de soldadura tiene una excelente capacidad de soldadura o soldabilidad.

En contraste con ello, como en el caso de las uniones soldadas números 4, 8 y 11, aunque las composiciones químicas de la aleación para el material de soldadura A y B satisfacen los intervalos definidos en la presente invención, el

5 espesor de la capa de óxido sobre la superficie del material de soldadura superaba 30  $\mu\text{m}$ , haciendo que los óxidos sobre la superficie del material de soldadura migren a la superficie del baño de fusión con la fusión del material de soldadura y permanezcan sobre la gota soldada en forma de escoria de soldadura, en grandes cantidades, lo cual evita que en la siguiente pasada se funda la gota precedente de manera suficiente, lo que trae como consecuencia la aparición de una zona con falta de fusión.

10 Como en el caso de la unión soldada número 14, cuando una aleación para material de soldadura E tenía un contenido de Al de 1,44 %, que superaba el límite superior definido en la presente invención, el Al reaccionaba con el oxígeno (O) en el baño de fusión de soldadura, para formar el óxido, que se queda sobre la gota soldada en forma de escoria de soldadura en grandes cantidades, lo cual evita que en la siguiente pasada se funda la gota precedente de manera suficiente, lo que trae como consecuencia la aparición de una zona con falta de fusión. Además, asimismo apareció agrietamiento por relajación de tensiones debido a que se generaron compuestos intermetálicos en grandes cantidades en el tratamiento de envejecimiento por calor.

15 Como en el caso de la unión soldada número 15, cuando una aleación para material de soldadura F tenía contenidos de Si y O que superaban los intervalos definidos en la presente invención, se formaban óxidos en el baño de fusión de soldadura, que se quedan sobre la gota soldada en forma de escoria de soldadura en grandes cantidades, lo cual evita que en la siguiente pasada se funda la gota precedente de manera suficiente, lo que trae como consecuencia la aparición de una zona con falta de fusión.

20 En el caso de la unión soldada número 16, la aleación para material de soldadura G tenía contenidos de Ni, Co y Mo fuera de los intervalos definidos en la presente invención, lo que conducía a la precipitación temprana de compuestos intermetálicos con Al en cantidades grandes. Por esta razón, se produjo en este caso agrietamiento por relajación de tensiones en el tratamiento de envejecimiento por calor mientras que el resultado del ensayo de rotura a la fluencia fue "aprobado".

#### **Aplicabilidad industrial**

25 Según la presente invención, es posible proporcionar un material de soldadura para aleaciones a base de níquel resistentes al calor que tiene una soldabilidad excelente en el proceso de fabricación y proporcionar un metal soldado, formado usando el material de soldadura, que tiene una excelente resistencia a la fluencia a altas temperaturas y una excelente resistencia al agrietamiento por relajación de tensiones, cuando está en uso. Asimismo, es también posible proporcionar una unión soldada que está formada a partir del metal soldado usando este material de soldadura y un metal de base que tiene una excelente resistencia a la fluencia a altas temperaturas.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Un material de soldadura para aleaciones a base de Ni, resistentes al calor, que tiene una composición química que consiste, en % en masa, en:

- 5 C: de 0,08 a 0,12 %;  
Si: 0,10 % o menos;  
Mn: de 0,02 a 1,50 %;  
P: 0,008 % o menos;  
S: 0,002 % o menos;  
10 Ni: más de 56,0 % hasta 60,0 %, o menos;  
Co: de 8,0 a 12 %;  
Cr: de 18,0 a 22,0 %;  
Mo: de 6,0 a 10,0 %;  
Ti: de 0,01 a 0,50 %;  
15 Al: de 0,50 a 1,00 %;  
N: 0,010 % o menos;  
O: 0,010 % o menos;  
Nb: de 0 a 0,50 %;  
B: de 0 a 0,0050%;  
Ca: de 0 a 0,050 %;  
20 Mg: de 0 a 0,050 %;  
metales de tierras raras: de 0 a 0,20 % y  
el resto: Fe e impurezas, en el cual  
el espesor de la capa de óxido formada sobre la superficie del material de soldadura es de 30 µm o menos.

25 2. El material de soldadura para aleaciones a base de Ni resistentes al calor según la reivindicación 1, en el que la composición química contiene uno o más elementos escogidos, en % en masa, entre:

- Co: de 9,0 a 11,0 %;  
Cr: de 19,0 a 21,0 % y  
Mo: de 7,0 a 9,0 %.

30 3. El material de soldadura para aleaciones a base de Ni resistentes al calor según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la composición química contiene uno o más elementos escogidos, en % en masa, entre:

- Nb: de 0,01 a 0,50 %;  
B: de 0,0002 a 0,0050 %;  
Ca: de 0,0005 a 0,050 %;  
35 Mg: de 0,0005 a 0,050 % y  
Metales de tierras raras: de 0,01 a 0,20 %.

4. El material de soldadura para aleaciones a base de Ni resistentes al calor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición química satisface la siguiente fórmula (i):

$$Mn \geq 0,2 \times Al - 0,1 \quad (i)$$

40 donde el símbolo de cada elemento representa en la fórmula el contenido de cada elemento (% en masa) en el material de soldadura.

5. Un metal soldado formado usando el material de soldadura para aleaciones a base de Ni resistentes al calor, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

45 6. Una unión soldada que comprende el metal soldado según la reivindicación 5 y un metal de base de una aleación a base de Ni resistente al calor.

7. La unión soldada según la reivindicación 6, en la que

el metal de base tiene una composición química que comprende en % en masa:

- 50 Ni: de 41,0 a 60,0 %;  
Cr: de 18,0 a 25,0 % y  
uno o más elementos entre Mo y W: de 6,0 a 10,0 % en total.

8. La unión soldada según la reivindicación 7, en la que

el metal de base tiene una composición química que consiste, en % en masa, en:

## ES 2 803 574 T3

- 5 C: de 0,04 a 0,12 %;  
Si: 1,00 % o menos;  
Mn: 1,50 % o menos;  
P: 0,03 % o menos;  
S: 0,01 % o menos;  
Ni: de 41,0 a 60,0 %;  
Co: 15,0 % o menos;  
Cr: de 18,0 % a 25,0 %;  
10 uno o más elementos entre Mo y W: de 6,0 a 10,0 % en total;  
Ti: de 0,01 a 0,50 %;  
Nb: 0,50 % o menos;  
N: 0,010 % o menos;  
B: 0,0050 % o menos;  
15 Al: 1,50 % o menos y  
el resto: Fe e impurezas.

9. Uso del material de soldadura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para soldar una aleación a base de Ni resistente al calor.
10. Uso según la reivindicación 9, en el que la aleación a base de níquel resistente al calor se utiliza para una caldera de generación de energía.
- 20 11. Uso según las reivindicaciones 9 o 10, en el que, cuando se produce el material de soldadura, el espesor de la capa de óxido sobre la superficie del material de soldadura se ajusta a 30  $\mu\text{m}$  o menos realizando un tratamiento térmico en atmósfera de un gas reductor tal como hidrógeno para evitar la oxidación de la superficie, o bien mediante eliminación mecánica con tratamientos como decapado, pulido u abrasión.