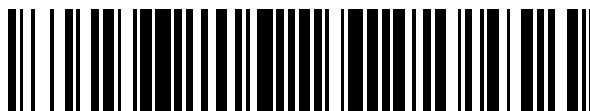


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 891 575**

51 Int. Cl.:

<b>C22C 37/08</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/28</b>	(2006.01)
<b>C22C 37/10</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/44</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/00</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/46</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/50</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)	<b>C22C 19/05</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/08</b>	(2006.01)	<b>C21C 7/10</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/12</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/14</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/22</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/24</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2019 E 19207077 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.07.2021 EP 3650560**

54 Título: **Aleación resistente a la oxidación y resistente al calor y método de preparación**

30 Prioridad:

**08.11.2018 CN 201811324651**  
**12.09.2019 WO PCT/CN2019/105531**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.01.2022**

73 Titular/es:

**QINGDAO NPA INDUSTRY CO., LTD (100.0%)**  
**Middle Part Of Tongda Road Tonghe Street Office**  
**266706 Qingdao Pingdu City Shandong, CN**

72 Inventor/es:

**LUO, HELI;**  
**WANG, XINGLEI;**  
**LI, SHANGPING;**  
**GU, ZHAOXIONG;**  
**WANG, JIANTAO;**  
**WEI, LIJUAN;**  
**YIN, FAJIE y**  
**WANG, ZHENHUA**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 891 575 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

Aleación resistente a la oxidación y resistente al calor y método de preparación

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere al campo técnico de las aleaciones, y particularmente se refiere a una aleación resistente a la oxidación y resistente al calor y a un método de preparación.

10 **Técnica anterior**

Junto con el desarrollo en campos tales como la aviación y la petroquímica, se necesita rigurosamente materiales que tengan una excelente resistencia a la oxidación a alta temperatura a 1000-1200 °C, tales como componentes de alta temperatura para las cámaras de combustión y los tubos de escape de los motores de aviones y los tubos de hornos de craqueo de etileno. Además, para realizar la conexión de componentes, se requiere que los materiales tengan una buena soldabilidad. Los materiales que sirven activamente de estos componentes son principalmente superaleaciones forjadas y aceros resistentes al calor, que tienen una buena soldabilidad. Sin embargo, la resistencia a la oxidación a alta temperatura de las aleaciones se realiza principalmente añadiendo un alto contenido de Cr, y la película de oxidación que se forma a alta temperatura es principalmente Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a menos de 1000 °C es muy estable, y tiene una buena función de protección, pero a más de 1000 °C no es estable, se gasifica fácilmente para formar agujeros y pierde la función de protección a la matriz de la aleación. El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede mantenerse estable en entornos de alta temperatura por encima de 1000 °C. Por lo tanto, para que las aleaciones tengan una excelente resistencia a la oxidación a más de 1000 °C, se requiere la formación de una película compacta de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y si el área del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la película de oxidación formada en la superficie de las aleaciones es grande, la película de oxidación es más difícil de pelar, y la resistencia a la oxidación de las aleaciones es mejor.

Añadiendo una cierta cantidad de aluminio a los aceros resistentes al calor, se puede formar una película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que obviamente mejora la resistencia a la oxidación a alta temperatura de las aleaciones. En el campo de la petroquímica, los tubos de craqueo de etileno ya han empezado a emplear aleaciones aluminíferas resistentes al calor para sustituir a los aceros tradicionales resistentes al calor, de los que la aleación HTE (ZL102187003B) desarrollada por la empresa Schmidt-Clemens en Alemania es la más representativa y tiene un rendimiento óptimo. Los tubos de los hornos de craqueo de etileno fabricados a partir de la aleación HTE tienen una buena resistencia a la oxidación y a la coquización, y tanto la vida del tubo del horno como el periodo de descoquización mejoran considerablemente en comparación con los aceros resistentes al calor tradicionales. Sin embargo, las propiedades mecánicas a alta temperatura, la resistencia a la oxidación y la estabilidad de la película de oxidación de la aleación pueden aún mejorarse.

Además, cuando el contenido de aluminio es alto, se puede generar una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tiene un espesor suficiente, lo que evita así que la capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generada se pele en servicio a alta temperatura. Sin embargo, si el contenido de aluminio es demasiado alto, la tenacidad de las aleaciones es pobre. Por lo tanto, en servicio a alta temperatura, no se puede obtener simultáneamente una buena resistencia a la oxidación y una buena tenacidad de las aleaciones.

A diferencia de los aceros resistentes al calor, cuando se añaden elementos activos tales como aluminio y titanio, forman fácilmente inclusiones de óxido y nitruro con el oxígeno y el nitrógeno en las aleaciones, lo que afecta la propiedad mecánica de las aleaciones, y consumen los elementos principales, tales como aluminio y titanio, lo que afecta la formación de la película de óxido de aluminio. Por lo tanto, para realizar una preparación de alta calidad y garantizar una excelente propiedad de servicio, es necesario controlar estrictamente los contenidos de oxígeno y nitrógeno de las aleaciones que contienen aluminio. Además, el azufre influye en gran medida en la adherencia entre la película de oxidación y la matriz de la aleación, y para garantizar que la película de oxidación pueda adherirse de forma estable a la superficie de la matriz de la aleación para tener la función de protección, es necesario controlar estrictamente el contenido de azufre en las aleaciones. Sin embargo, como lo restringe el proceso de preparación, en el proceso de preparación de las aleaciones convencionales que contienen aluminio, el intervalo dentro del cual se controla el elemento nocivo nitrógeno es demasiado amplio, y los elementos nocivos, tales como el oxígeno y el azufre, no se controlan, lo que afecta gravemente el rendimiento y la estabilidad de la calidad de los tubos del horno.

En lo que respecta al campo técnico de las aleaciones, es relativamente fácil mejorar la propiedad integral de las aleaciones a menos de 1050 °C, pero mejorar la propiedad de las aleaciones a la temperatura de servicio por encima de 1050 °C, especialmente la propiedad integral cuando se aproxima a 1200 °C, es un gran problema en el campo. Precisamente debido a que es tan difícil mejorar la propiedad de las aleaciones a alta temperatura de servicio, por encima de 1050 °C, incluso si se pretende aumentar la temperatura de servicio de las aleaciones en solo 50 °C, la dificultad será de orden exponencial, y el trabajo que se requiere pagar será impensable para un experto en la técnica. El aumento de solo 50 °C es un logro indigno, y debería ser comúnmente reconocido y respetado por un experto de la industria.

La publicación de la patente N.º SU1713962A1 desvela una aleación basada en níquel en polvo que tiene la siguiente composición en % en masa: cromo 8-25; cobalto 5-15; molibdeno 2-7; tungsteno 2-6; aluminio 3-7; titanio 1-5; niobio 2-6; hafnio 0 06-1,0; circonio 0,005-0,05; hierro 1-5,0; boro 0,01-0,2; carbono 0,1-1,0; óxido de itrio 0,3-5,0; nitrógeno 0,1-1,0; fluoruro de calcio 0,1-3,0; y el resto es níquel.

5 La publicación de la patente N.º EP0639654A2 desvela una superaleación basada en Fe-Ni-Cr que consiste, en peso, en hasta 0,15 % de C, hasta 1,0 % de Si, hasta 3,0 % de Mn, 30 a 49 % de Ni, 10 a 18 % de Cr, 1,0 a 3,0 % de Al, uno o más elementos seleccionados de los grupos IVa y Va cuya cantidad o cantidad total es 1,5 a 8,0 %, y el resto está compuesto por Fe e impurezas inevitables. El Al se usa como elemento aditivo, y uno o más elementos se  
10 seleccionan de dichos grupos IVa y Va para satisfacer la siguiente fórmula por porcentaje atómico:  $0,45 \leq \text{Al}/(\text{Al} + \text{Ti} + \text{Zr} + \text{Hf} + \text{V} + \text{Nb} + \text{Ta}) \leq 0,75$ .

15 La publicación de la patente N.º JP2004107777A desvela una aleación austenítica resistente al calor compuesta, en masa, por  $\leq 0,10$  % de C, 10,0 a 20,0 % de Cr, 37,0 a 47,0 % de Ni, 2,0 a 5,0 % de W, 1,0 a 2,5 % de Al, 0,4 a 1,5 % de Ti y 1,0 a 2,5 % de Nb, siendo el resto Fe con impurezas inevitables. En cuanto al método de producción de una aleación austenítica resistente al calor, la temperatura de tratamiento térmico de la disolución de reserva se controla a 950 a 1050 °C en una etapa de tratamiento térmico de la aleación austenítica resistente al calor anterior. Las piezas de la turbina de vapor consisten en la aleación austenítica resistente al calor anterior.

20 La publicación de patente N.º JPH06207235A desvela una aleación resistente al calor basada en Ni que tiene una composición consistente en  $\leq 0,10$  % de C,  $>1,0$ -5 % de Si,  $\leq 0,2$  % de Mn,  $>5$ -18 % de Cr, 4,5-12 % de Al,  $>5$ -20 % de Fe, y uno o más tipos entre 0,001-0,03 % de B, 0,01-0,3 % de Zr, 0,05-1,0 % de Hf, 0,05-1,0 % de Ti y 0,001-0,02 % de Mg, siendo el resto Ni. Esta aleación es un material adecuado, en particular para los tubos de los hornos de descomposición para las plantas de etileno, ya que tiene una excelente trabajabilidad en caliente, así como  
25 resistencia a altas temperaturas, resistencia a la carburación y resistencia a la coquización.

La publicación de patente N.º EP2206796A1 desvela una aleación austenítica resistente al calor que comprende, en porcentaje en masa, C: no más del 0,15 %, Si: no más del 2 %, Mn: no más del 3 %, Ni: 40 al 80 %, Cr: 15 al 40 %, W y Mo: 1 al 15 % en contenido total, Ti: no más del 3 %, Al: no más del 3 %, N: no más del 0,03 % y O: no más del  
30 0,03 %, y opcionalmente uno o más elementos seleccionados de Co: no más del 20 %, B: no más del 0,01 %, Ta: no más del 0,1 %, Hf: no más del 0,1 %, Nb: no más del 0,1 % y Zr: no más del 0,2 %, Ca: no más del 0,02 %, Mg: no más del 0,02 %, Y: no más del 0,1 %, La: no más del 0,1 %, Ce: no más del 0,1 % y Nd: no más del 0,1 %, siendo el resto Fe e impurezas, en la que el contenido de P, S, Sn, As, Zn, Pb y Sb entre las impurezas son P: no más del 0,04 %, S: no más del 0,03 %, Sn: no más del 0,1 %, As: no más del 0,01 %, Zn: no más del 0,01 %, Pb: no más del  
35 0,01 % y Sb: no más del 0,01 %, y el valor de P1 definido por la siguiente fórmula (1) y el valor de P2 definido por la siguiente fórmula (2) satisfacen las relaciones expresadas por las siguientes fórmulas (3) a (6);

$$P1 = S + \{(P + Sn) / 2\} + \{(As + Zn + Pb + Sb) / 5\} \dots (1),$$

$$40 \quad P2 = Ti + 2Al \dots (2),$$

$$P1 \leq 0,050 \dots (3),$$

$$45 \quad 0,2 \leq P2 \leq 7,5 - 10 \times P1 \dots (4),$$

$$P2 \leq 9,0 - 100 \times O \dots (5),$$

$$N \leq 0,002 \times P2 + 0,019 \dots (6);$$

50 cada símbolo de elemento en las fórmulas representa el contenido en porcentaje en masa del elemento en cuestión.

### Sumario de la invención

55 En vista del análisis descrito anteriormente, la presente divulgación tiene como objetivo proporcionar una aleación resistente a la oxidación y resistente al calor y un método de preparación, que puede resolver al menos uno de los siguientes problemas técnicos:

- (1) Cuando la temperatura de servicio es superior a 1100 °C, no se puede obtener simultáneamente buena resistencia a la oxidación y buena propiedad mecánica de las aleaciones;
- 60 (2) Los elementos perjudiciales, tales como el oxígeno, el azufre y el nitrógeno, no son eficazmente controlados, lo que provoca que las aleaciones tengan una mala propiedad integral y una calidad inestable; y
- (3) La proporción de la película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la película de oxidación formada en la superficie de las aleaciones en los entornos a alta temperatura por encima de 1100 °C es baja, y la película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se pela fácilmente, lo que da como resultado una mala resistencia a la oxidación de las aleaciones.

65

Un objeto de la presente divulgación se realiza principalmente por la siguiente solución técnica:

En un aspecto, la presente divulgación proporciona una aleación resistente a la oxidación y resistente al calor según la reivindicación 1.

5

Basándose en la solución anterior, la presente divulgación mejora del siguiente modo:

La aleación comprende: 2,5 %-6 % de Al, 24 %-30 % de Cr, 0,3 %-0,55 % de C, 30 %-50 % de Ni, 2 %-8 % de W, 0,01 %-0,2 % de Ti, 0,01 %-0,2 % de Zr, 0,01 %-0,4 % de Hf, 0,01 %-0,2 % de Y y 0,01 %-0,2 % de V; en donde simplemente está comprendido uno de Ti y V.

10

La aleación comprende: N<0,05 %, O<0,003 %, S<0,003 % y Si<0,5 %, siendo el resto Fe e impurezas inevitables.

Opcionalmente, la aleación comprende: 3,3 %-5,5 % de Al y 34 %-46 % de Ni.

15

Opcionalmente, la aleación comprende: 3 %-6 % de W.

Opcionalmente, la aleación comprende: 0,01 %-0,06 % de Y.

20

En una atmósfera oxidante de 1000-1200 °C, no menos del 90 % de un área de una película de oxidación que se forma en una superficie de la aleación es una película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En otro aspecto, la presente divulgación proporciona además un método de preparación de una aleación resistente a la oxidación y resistente al calor, que comprende las siguientes etapas:

25

Etapa 1: fundir el carbono y los elementos inactivos, para obtener un acero fundido después de ser completamente fundido;

Etapa 2: calentar el acero fundido, y refinarlo;

Etapa 3: añadir una tierra rara mixta;

30

Etapa 4: añadir una escoria; y

Etapa 5: introducir un gas inerte en un canal de colada, poner elementos activos, tales como aluminio, hafnio, titanio, circonio e itrio, en el canal de colada, calentar, verter el acero fundido en el canal de colada e introducir el acero fundido en un distribuidor para la colada.

35

Una temperatura del refino en la etapa 2 es no inferior a 1640 °C. Parte del carbono se añade en primer lugar en la etapa 1, y el resto del carbono se añade a continuación en la etapa 2 cuando el acero fundido se ha calentado hasta no menos de 1640 °C.

La cantidad de adición de la tierra rara mixta es 0,05 %-0,25 % de la masa del acero fundido.

40

La escoria contiene CaO.

El gas inerte es argón, la presión del argón es 0,15-0,3MPa, y el caudal es 1-5 l/min.

45

Opcionalmente, el método comprende además colar después de la etapa 5, y la velocidad de la descarga del acero hasta la finalización de la colada es 60-100 kg/minuto.

Los efectos ventajosos de la presente divulgación son los siguientes:

50

(1) La presente divulgación, añadiendo una cantidad adecuada del elemento Al, garantiza la formación de película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y se pueden obtener simultáneamente la soldabilidad y la propiedad mecánica; añadiendo una cantidad adecuada del elemento C, garantiza la precipitación de carburo que se usa para endurecer la aleación; añadiendo una cantidad adecuada del elemento Cr, facilita la formación de película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un bajo contenido de aluminio, y la formación de carburo que se usa para endurecer la aleación; añadiendo una cantidad adecuada del elemento Zr, refuerza el límite de grano, para mejorar la propiedad mecánica; y añadiendo una cantidad adecuada del elemento Ti o V, adelgaza el carburo, para mejorar la propiedad de fluencia de la aleación.

55

(2) La presente divulgación, ajustando de forma exhaustiva el contenido de Ni y el contenido de Al, reduce la formación de la fase de Ni<sub>3</sub>Al, para permitir que la aleación tenga todavía una buena tenacidad cuando el contenido de Al sea superior al 4 %.

60

(3) La presente divulgación, añadiendo Hf, y por la función combinada de Hf e Y, cuando el contenido de Y es inferior al 0,06 %, puede todavía optimizar la morfología y la composición química del óxido y aliviar el grado de oxidación interna, para permitir que la película de oxidación formada en la superficie de la aleación sea continua y compacta, para mejorar la cohesión entre la película de oxidación y la matriz, y a su vez mejorar enormemente la resistencia a la oxidación a alta temperatura de la aleación.

65

(4) La presente divulgación, añadiendo W, y controlando el contenido de W, mejora la resistencia a alta

temperatura de la aleación, y prolonga la vida de servicio.

(5) Es muy difícil mejorar la propiedad de la aleación por encima de 1050 °C, especialmente la propiedad cuando se aproxima a 1200 °C, y cada vez que la temperatura mejora en 20 °C o 50 °C, el aumento de dicha dificultad será de orden exponencial, que no se puede obtener o realizar en absoluto por experimentación limitada o según elección convencional. En realidad, la presente divulgación ajusta la composición y el contenido del elemento por una alta cantidad de experimentación, para permitir que la aleación forme una película estable de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el entorno de alta temperatura de 1100-1200 °C. La aleación tiene una excelente resistencia a la oxidación, una buena resistencia a alta temperatura y un buen rendimiento de soldadura, y su rendimiento integral es superior al de la aleación resistente al calor que contiene aluminio convencional.

(6) El método de preparación proporcionado por la presente divulgación, añadiendo el carbono en diferentes lotes, realiza una desoxidación y desnitrificación múltiples veces y profunda, lo que reduce así eficazmente el contenido de N y O en la aleación, y a su vez mejora la propiedad de la aleación.

(7) La presente divulgación, añadiendo la tierra rara mixta múltiples veces en vez de añadirla toda de una vez, reduce la oxidación y la pérdida por combustión de la tierra rara, para garantizar que la tierra rara se pueda añadir de forma eficaz; y controlando la cantidad de adición de la tierra rara mixta, se pueda garantizar un buen efecto de desulfurización, y se previene que los elementos de las tierras raras que quedan en el acero fundido formen una fase de bajo punto de fusión con Ni, y que afectan la propiedad mecánica a alta temperatura de la aleación.

(8) La presente divulgación, seleccionando el tipo de escoria protectora y controlando la cantidad de adición de la escoria protectora, adsorbe y captura los óxidos, nitruros, sulfuros e inclusiones flotantes, obteniéndose así un acero fundido de una alta limpieza.

(9) La presente divulgación, controlando la temperatura de refinado para que no sea inferior a 1640 °C, permite que se realice más fácilmente la reacción química de la generación de CO por la reacción de sustitución entre las inclusiones de carbono y de óxido en el acero fundido, para obtener un mejor efecto purificante.

(10) La presente divulgación, ajustando las etapas de proceso y los parámetros de proceso, permite que el contenido de N en la aleación que se prepara por el método de preparación de la presente divulgación sea inferior al 0,05 %, el contenido de O inferior al 0,003 %, el contenido de S inferior al 0,003 % y el contenido de Si inferior al 0,5 %.

En la presente divulgación, las soluciones técnicas anteriores pueden ser combinadas entre sí, para alcanzar soluciones combinadas más preferibles. Las otras características y ventajas de la presente divulgación se describirán a continuación en la descripción, y parte de las ventajas pueden ser evidentes a partir de la descripción, o ser evidentes en la implementación de la presente divulgación. Los objetos y otras ventajas de la presente divulgación se pueden implementar y obtener del contenido que se señala particularmente en la descripción y las reivindicaciones.

### Breve descripción de los dibujos

Los dibujos son simplemente con el fin de ilustrar las realizaciones particulares, y no se consideran una limitación a la presente divulgación. En todos los dibujos, los mismos signos de referencia indican los mismos elementos.

La Fig. 1 es las curvas de aumento de peso por oxidación cíclica a 1100 °C de las aleaciones de realizaciones de la presente divulgación y la aleación N.º 8 de material comparativo;

la Fig. 2 es las curvas de pelado por oxidación cíclica a 1100 °C de las aleaciones de realizaciones de la presente divulgación y la aleación N.º 9 de material comparativo;

la Fig. 3 es las curvas de pelado por oxidación cíclica a 1150 °C de las aleaciones de realizaciones de la presente divulgación y la aleación N.º 9 de material comparativo;

la Fig. 4 es las curvas de pelado por oxidación cíclica a 1200 °C de las aleaciones de realizaciones de la presente divulgación y la aleación N.º 9 de material comparativo;

la Fig. 5 es la fotografía de microscopio electrónico de barrido de la película de oxidación superficial de la aleación N.º 3 de una realización de la presente divulgación después de la oxidación cíclica a 1200 °C durante 100 h;

la Fig. 6 es la fotografía de microscopio electrónico de barrido de la película de oxidación superficial de la aleación N.º 9 comparativa después de oxidación cíclica a 1200 °C durante 100 h;

la Fig. 7 es la fotografía de microscopio electrónico de barrido en sección de la película de oxidación de la aleación N.º 3 de una realización de la presente divulgación después de oxidación cíclica a 1200 °C durante 100 h; y

la Fig. 8 es la fotografía de microscopio electrónico de barrido en sección de la película de oxidación de la aleación N.º 9 comparativa después de la oxidación cíclica a 1200 °C durante 100 h.

### Descripción detallada de la invención

Las realizaciones preferibles de la presente divulgación se describirán particularmente a continuación con referencia a los dibujos. Los dibujos forman una parte de la presente divulgación, son para explicar el principio de la presente divulgación junto con las realizaciones de la presente divulgación, y no pretenden limitar el alcance de la presente divulgación.

En la presente divulgación, a menos que se indique lo contrario, todo el contenido se refiere a contenidos en porcentaje en masa. Las funciones de los elementos en la aleación resistente a la oxidación y resistente al calor a alta temperatura basada en hierro-níquel de la presente divulgación se describen con detalle del siguiente modo:

5 Ni: El Ni puede estabilizar la estructura austenítica, y expandir las regiones de fase austenítica, para permitir que la aleación tenga alta resistencia y adaptación plástica, y garantizar que la aleación tenga buena resistencia a alta temperatura y resistencia a la fluencia. Sin embargo, un contenido de Ni demasiado alto afecta la solubilidad del nitrógeno en la matriz, agrava la tendencia hacia la precipitación de los nitruros en la aleación y afecta la resistencia a la fluencia de la aleación. Además, el Ni de un contenido demasiado alto forma fácilmente una fase de Ni<sub>3</sub>Al con el Al en la aleación. Y la fase de Ni<sub>3</sub>Al afecta la tenacidad y la propiedad de mecanizado de la aleación. Si el contenido de Ni es superior al 60 %, aunque el contenido de Al esté controlado para ser inferior al 4 %, se formará la fase de Ni<sub>3</sub>Al, que afecta la propiedad de tenacidad y de mecanizado de la aleación. Además, el elemento Ni tiene un alto coste, y un contenido demasiado alto afectará el coste de preparación de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Ni en el material de la presente divulgación se controla para ser del 30 %-50 %, preferentemente del 34 %-46 %.

20 Al: El Al es un elemento imprescindible para la formación de una película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de alta estabilidad en la superficie cuando la aleación se oxida a alta temperatura. Sin embargo, si el contenido del elemento Al es demasiado alto, forma fácilmente con el Ni una fase de Ni<sub>3</sub>Al de compuesto intermetálico, y la fase de Ni<sub>3</sub>Al puede mejorar la resistencia de la aleación, y es adversa para la tenacidad y el mecanizado. Cuando la temperatura es superior a 1000 °C, la fase de Ni<sub>3</sub>Al se redissuelve y desaparece, por lo que no es beneficioso para la resistencia a alta temperatura y la vida de servicio de la aleación. A temperaturas medias y altas, la existencia de Ni<sub>3</sub>Al mejora la resistencia de la aleación, pero la mejora de las resistencias a temperatura ambiente o temperatura media-baja no es beneficiosa para el servicio de la aleación, y la disminución de la tenacidad a temperatura ambiente y la disminución del mecanizado afectarán gravemente la colada y el coste de procesamiento de los componentes. Por lo tanto, para la presente divulgación, se requiere, ajustando conjuntamente y controlando el contenido de Ni y el contenido de Al, prevenir la formación de la fase de Ni<sub>3</sub>Al. Debido a que el contenido de Ni en la presente divulgación no es alto, cuando el contenido de Al es superior al 4 %, todavía no se ha formado la fase de Ni<sub>3</sub>Al. Al mismo tiempo, para formar una película estable de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperaturas más altas, se debe controlar el contenido de Al en la presente divulgación para que sea del 2,5 %-6 %, preferentemente del 3,3 %-5,5 %.

35 Cr: En la presente divulgación, la adición de Cr puede reducir el valor crítico de la cantidad de Al para la formación de una película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y la adición de Cr permite que se reduzca la cantidad de Al para la formación de una capa de película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie de la aleación, lo que facilita así la formación de la capa de protección de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, el Cr es un elemento para formar carburos, y la formación de carburos mejora la resistencia a alta temperatura de la aleación. Sin embargo, el Cr es un elemento fuerte para formar ferritas, y una cantidad de adición demasiado alta altera la estabilidad de la fase austenítica, que es adversa para la resistencia a alta temperatura de la aleación. Por lo tanto, se controla el contenido de Cr en la presente divulgación para que sea del 24 %-30 %.

40 C: El C es un elemento para formar carburos, y forma fases de carburo en la aleación de la presente divulgación. Y las fases de carburo tienen la función de endurecimiento por dispersión. Si el contenido de carbono es bajo, la cantidad de las fases de carburo es baja, que afecta el efecto del endurecimiento. Si el contenido de carbono es demasiado alto, la cantidad de las fases de carburo es demasiado alta, que es adverso para la tenacidad de la aleación. Por lo tanto, se controla el contenido de C en el material de la presente divulgación para que sea del 0,3 %-0,55 %.

50 W: El W puede disolver sólido en la matriz de aleación para tener la función de endurecimiento por dispersión de sólido, y formar carburos para tener la función de endurecimiento por dispersión, que puede mejorar eficazmente la resistencia a alta temperatura de la aleación. Sin embargo, un contenido de W demasiado alto afectará la tenacidad de la aleación. Por lo tanto, se controla el contenido de W en la presente divulgación para que sea del 2 %-8 %, preferentemente del 3 %-6 %.

55 Ti y V: El Ti y el V pueden cambiar la morfología de los carburos en el límite de grano, y adelgazar los carburos, para permitir que se dispersen y distribuyan uniformemente, mejorándose así la resistencia a la fluencia a alta temperatura de la aleación. Un contenido demasiado alto es adverso para la morfología de los carburos, y forma fácilmente una fase de Ni<sub>3</sub>(Al, Ti), que afecta la tenacidad de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Ti en la presente divulgación está controlado para que sea del 0,01 %-0,2 %, y el contenido de V está controlado para que sea del 0,01 %-0,2 %.

60 Zr: El Zr se segrega en el límite de grano, y tiene la función de reforzar el límite de grano. Sin embargo, un contenido demasiado alto forma fácilmente una fase de Ni<sub>5</sub>Zr de punto de fusión bajo, que afecta la propiedad de alta temperatura de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Zr en el material de la presente divulgación está controlado para que sea del 0,01 %-0,2 %.

65 Hf e Y: En la presente divulgación, la adición de una cantidad adecuada de los elementos Hf e Y puede influir en la morfología y la composición química de los óxidos y el grado de oxidación interna, mejorar la fuerza adhesiva de la

película de oxidación y mejorar enormemente la resistencia a la oxidación a alta temperatura de la aleación. Cuando funcionan conjuntamente, el efecto es mejor. Debido a que el elemento Y de las tierras raras es muy activo, en la fusión no a vacío de la aleación, el Y es fácilmente vulnerable a la pérdida por combustión u oxidación, su contenido es difícil de controlar eficazmente en la ingeniería, y no se puede garantizar la estabilidad de servicio. Además, el Hf es relativamente estable, y su contenido se controla fácilmente en la fusión. Además, el Hf puede mejorar significativamente la fuerza adhesiva de la película de oxidación en entornos de alta temperatura por encima de 1000 °C. Sin embargo, si el contenido de Hf e Y es demasiado alto, en un aspecto, eso aumenta el coste de material, y en otro aspecto, el Hf y el Y forman fácilmente con el Ni una fase de bajo punto de fusión, que afecta la propiedad mecánica a alta temperatura de la aleación. Por lo tanto, cuando el material de la presente divulgación se añade conjuntamente con el Hf y el Y, el contenido de Hf se controla para que sea del 0,01 %-0,4 %, y el contenido de Y se controla para que sea del 0,01 %-0,2 %.

Si: El Si se incorpora fácilmente en la aleación por los materiales de partida, tales como ferrocromo, y el Si facilita la precipitación de la fase  $\sigma$  perjudicial, que reduce la vida de la resistencia de la aleación. Por lo tanto, el contenido de Si debe ser estrictamente controlado, y la presente divulgación logra el fin de controlar el contenido de Si en la aleación seleccionando preferentemente los materiales de partida. El contenido de Si en la presente divulgación se controla para ser inferior al 0,5 %.

O y N: Debido a que las composiciones de la aleación de la presente divulgación incluyen elementos activos, tales como Al, Hf, Y, Zr y Ti, si el contenido de O y N es alto, se forman fácilmente inclusiones, tales como óxidos y nitruros, que dañan la tenacidad de la aleación, y consumen los elementos útiles, tales como Al y Hf, lo que afecta la formación de la película de óxido de aluminio. Por lo tanto, se debe controlar el contenido de O y N para que sea bajo en la mayor medida posible. El contenido de O en la aleación de la presente divulgación se controla para ser inferior al 0,003 %, y el contenido de N se controla para ser inferior al 0,05 %.

S: El S se segrega en el límite de grano, lo que destruye la continuidad y la estabilidad del límite de grano, reduce significativamente la propiedad de fluencia a largo plazo y la plasticidad a la tracción de la aleación, altera la adhesividad de la película de oxidación superficial, provoca fácilmente el pelado de la película de oxidación y reduce la resistencia a la oxidación de la aleación. Por lo tanto, se debe controlar el contenido de S para que sea bajo en la mayor medida posible, y el contenido de S en la aleación de la presente divulgación se controla para que sea inferior al 0,003 %.

La presente divulgación proporciona una aleación resistente a la oxidación y resistente al calor, en porcentaje en masa, la aleación resistente a la oxidación y resistente al calor comprende: 2,5 %-6 % de Al, 24 %-30 % de Cr, 0,3 %-0,55 % de C, 30 %-50 % de Ni, 2 %-8 % de W, 0,01 %-0,2 % de Ti, 0,01 %-0,2 % de Zr, 0,01 %-0,4 % de Hf, 0,01 %-0,2 % de Y y 0,01 %-0,2 % de V, N<0,05 %, O<0,003 %, S<0,003 %, y Si<0,5 %, siendo el resto Fe e impurezas inevitables; en donde simplemente está comprendido uno de Ti y V.

En comparación con el estado de la técnica, la presente divulgación, ajustando las composiciones de la aleación y las cantidades de adición, permite que la aleación tenga una excelente resistencia a la oxidación, una buena resistencia a alta temperatura y una buena soldabilidad.

En concreto, los efectos ventajosos de la aleación resistente a la oxidación y resistente al calor de la presente divulgación son los siguientes:

(1) La presente divulgación, añadiendo una cantidad adecuada del elemento Al, garantiza la formación de película de  $Al_2O_3$ , y se pueden obtener simultáneamente la soldabilidad y la propiedad mecánica; añadiendo una cantidad adecuada del elemento C, garantiza la precipitación de carburo que se usa para endurecer la aleación; añadiendo una cantidad adecuada del elemento Cr, facilita la formación de película de  $Al_2O_3$  en un bajo contenido de aluminio, y la formación de carburo que se usa para endurecer la aleación; añadiendo una cantidad adecuada del elemento Zr, refuerza el límite de grano, para mejorar la propiedad mecánica; y añadiendo una cantidad adecuada del elemento Ti o V, adelgaza el carburo, para mejorar la propiedad de fluencia de la aleación.

(2) La presente divulgación, ajustando de forma exhaustiva el contenido de Ni y el contenido de Al, reduce la formación de la fase de  $Ni_3Al$ , para permitir que la aleación tenga todavía una buena tenacidad cuando el contenido de Al sea superior al 4 %.

(3) La presente divulgación, añadiendo Hf, y por la función combinada de Hf e Y, cuando el contenido de Y es inferior al 0,06 %, puede todavía optimizar la morfología y la composición química del óxido y el grado de oxidación interna, para permitir que la película de oxidación formada en la superficie de la aleación sea continua y compacta, para mejorar la cohesión entre la película de oxidación y la matriz, y a su vez mejorar enormemente la resistencia a la oxidación a alta temperatura de la aleación.

(4) La presente divulgación, añadiendo W, y controlando el contenido de W, mejora la resistencia a alta temperatura de la aleación, y prolonga la vida de servicio.

(5) Es muy difícil mejorar la propiedad de la aleación por encima de 1050 °C, especialmente la propiedad cuando se aproxima a 1200 °C, y cada vez que la temperatura mejora en 20 °C o 50 °C, el aumento de dicha dificultad será de orden exponencial, que no se puede obtener o realizar en absoluto por experimentación

limitada o según elección convencional. En realidad, la presente divulgación ajusta la composición y el contenido de los elementos por una alta cantidad de experimentación, para permitir que la aleación forme una película de  $Al_2O_3$  estable en el entorno de alta temperatura de 1100-1200 °C. La aleación tiene una excelente resistencia a la oxidación, una buena resistencia a alta temperatura y un buen rendimiento de soldadura, y su rendimiento integral es superior al de la aleación resistente al calor que contiene aluminio convencional.

A modo de ejemplo, la composición y los porcentajes en masa de la aleación de la presente divulgación también pueden ser 4,5 %-5,5 % de Al, 34 %-46 % de Ni, 3 %-6 % de W y 0,01 %-0,06 % de Y.

El método de preparación de una aleación resistente a la oxidación y resistente al calor de la presente divulgación varía con el uso, y si se usa para los componentes a alta temperatura usados en el campo aeroespacial, debe emplear fusión y colada por inducción a vacío, y comprende las siguientes etapas:

1. Preparar materiales: seleccionar níquel electrolítico, aluminio metálico, cromo metálico (o ferrocromo), hierro puro, tungsteno metálico, grafito, esponja de hafnio, esponja de titanio, esponja de circonio e itrio metálico como materiales de partida, y pesar en la proporción en la que se van a usar.
2. Añadir materiales: poner el níquel electrolítico, el cromo metálico (o ferrocromo), el hierro puro y el tungsteno metálico en el crisol, y añadir los otros elementos desde una tolva.
3. Fundir: fundir en un horno de fusión a vacío por inducción de frecuencia intermedia.
- Suministrar potencia con una potencia pequeña durante 10 minutos para deshidrogenar, luego suministrar la potencia con una gran potencia para fundir completamente, y empezar el refinado, en donde la temperatura de refinado es 1530-1580 °C, el periodo de refinado se establece según la cantidad de acero fundido, y se controla para que sea 10-60 minutos, y durante el refinado el grado de vacío debe ser inferior a 5 Pa.
4. Colar: después de fundir completamente, agitar con una gran potencia durante 1-2 minutos, y verter cuando la temperatura del acero fundido esté controlada para ser 1450-1580 °C.

La preparación de la aleación de la presente divulgación usando el método de fusión por inducción a vacío anterior puede controlar con exactitud elementos activos, tales como Al e Y, y puede reducir elementos perjudiciales, tales como O, N y S a un nivel muy bajo.

Sin embargo, el método de preparación tiene un alto coste, y los componentes que se preparan están limitados por los actuales hornos a vacío. Por lo tanto, la colada a vacío solo es adecuada para la colada de precisión de coladas aeroespaciales.

Si el método se usa para los tubos de hornos de craqueo de etileno del campo de la petroquímica, debido a que la longitud de un único tubo del horno puede alcanzar varios metros, si tanto la fusión como la colada centrífuga se realizan a vacío, es difícil de implementar debido a la condición del equipo, y el coste es también alto. Por lo tanto, la fusión y la colada centrífuga solo se pueden realizar en entornos no de vacío, pero debido a que los materiales de partida para preparar la aleación de la presente divulgación tienen altos contenidos de los elementos activos, es muy difícil preparar una aleación idónea en condiciones de no vacío.

La presente divulgación proporciona además un método de preparación de la aleación resistente a la oxidación y resistente al calor en una condición de no vacío, que comprende las siguientes etapas:

- Etapa 1: fundir el carbono y los elementos inactivos, para obtener un acero fundido después de ser completamente fundido;
- Etapa 2: calentar el acero fundido hasta no menos de 1640 °C para realizar el refinado;
- Etapa 3: añadir una tierra rara mixta;
- Etapa 4: añadir una escoria; y
- Etapa 5: poner los elementos activos, tales como el aluminio, el hafnio, el titanio, el circonio y el itrio, en el canal de colada, introducir un gas inerte en un canal de colada, y cuando la temperatura del acero fundido haya subido hasta 1650-1750 °C, verter el acero fundido en el canal de colada, e introducir el acero fundido en un distribuidor para realizar la colada centrífuga.

En comparación con el estado de la técnica, los efectos ventajosos del método de preparación de la aleación resistente a la oxidación y resistente al calor que se proporciona por la presente divulgación son los siguientes:

- (1) Añadiendo el carbono en diferentes lotes, el método realiza una desoxidación y desnitrificación múltiples veces y profunda, lo que reduce así eficazmente el contenido de N y O en la aleación, y a su vez mejora la propiedad de la aleación.
- (2) La presente divulgación, añadiendo la tierra rara mixta múltiples veces en vez de añadirla toda de una vez, reduce la oxidación y la pérdida por combustión de la tierra rara, para garantizar que la tierra rara se pueda añadir de forma eficaz; y controlando la cantidad de adición de la tierra rara mixta, se pueda garantizar un buen efecto de desulfurización, y se previene que los elementos de las tierras raras que quedan en el acero fundido formen una fase de bajo punto de fusión con Ni, y que afectan la propiedad mecánica a alta temperatura de la aleación.

(3) La presente divulgación, seleccionando el tipo de escoria protectora y controlando la cantidad de adición de la escoria protectora, adsorbe y captura los óxidos, nitruros, sulfuros e inclusiones flotantes, obteniéndose así un acero fundido de una alta limpieza.

(4) La presente divulgación, controlando la temperatura de refinado para que no sea inferior a 1640 °C, permite que se realice más fácilmente la reacción química de la generación de CO por la reacción de sustitución entre las inclusiones de carbono y de óxido en el acero fundido, para obtener un mejor efecto purificante.

(5) La presente divulgación, ajustando las etapas de proceso y los parámetros de proceso, permite que el contenido de N en la aleación que se prepara por el método de preparación de la presente divulgación sea inferior al 0,05 %, el contenido de O inferior al 0,003 %, el contenido de S inferior al 0,003 % y el contenido de Si inferior al 0,5 %.

Específicamente, haciendo reaccionar el carbono y el O en el acero fundido para generar CO gaseoso, el método, en un aspecto, puede desoxidar, y, en otro aspecto, realiza la desnitrificación portando burbujas de aire, usando el CO formado. Haciendo reaccionar la tierra rara mixta y el O y S libre en el acero fundido para generar óxidos o sulfuros, el método puede desulfurizar y además desoxidar.

Considerando que elementos tales como el aluminio, el hafnio, el titanio, el circonio y el itrio son muy activos, si se funden directamente, realizan reacciones químicas con el oxígeno en el aire para generar los óxidos, para consumir los elementos de la aleación. Por lo tanto, en el método de preparación, los elementos activos no se funden directamente. En su lugar, los elementos activos se ponen en un canal de colada que tiene protección con gas inerte, el acero fundido obtenido después de la fusión de los elementos inactivos se vierte sobre los elementos activos, los elementos activos se funden usando el grado de sobrecalentamiento del acero fundido, y los elementos activos se homogeneizan en el canal de colada usando la energía cinética de la descarga del acero. El proceso anterior puede reducir eficazmente la oxidación de los elementos activos, lo que protege así eficazmente los elementos de aleación de ser consumidos.

Para reducir el contenido de N y O en el acero fundido al máximo, en el método de preparación de la presente divulgación, el carbono se añade escalonadamente. Esto es debido a que la fusión se realiza al aire, y en el proceso de fusión, el oxígeno entra continuamente en el acero fundido. En el método de preparación, parte del carbono se añade en primer lugar para realizar preliminarmente la desoxidación y la desnitrificación, luego se añade el resto del carbono cuando el acero fundido se ha calentado hasta no menos de 1640 °C, y usando eso a altas temperaturas, la energía libre del CO es inferior a la de los óxidos, tales como NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el oxígeno que puede existir en los óxidos se sustituye, para realizar la desoxidación profunda, y para proteger los elementos de aleación de ser consumidos. Además, si se añade una vez demasiado carbono, ocurren fácilmente la pérdida por fuego y por combustión, lo que da como resultado que el carbono no pueda entrar eficazmente en el acero fundido, para afectar el efecto de desoxidación y desnitrificación.

En el método de preparación, la temperatura de vertido varía con la colada. A modo de ejemplo, en la colada de un tubo de centrifugadora, las altas temperaturas de vertido son para garantizar que el acero fundido tiene una fluidez suficiente para facilitar la formación del tubo de centrifugadora. Si el tubo de centrifugadora es más delgado, la temperatura de vertido tiene que ser más alta, y si la temperatura es más alta, la fluidez del acero fundido es mejor, pero los elementos en el acero fundido son más fáciles de ser perdidos por combustión. Por lo tanto, considerando íntegramente la fluidez del acero fundido y la pérdida por combustión de los elementos, en la colada del tubo de centrifugadora la temperatura se selecciona para ser 1650-1750 °C.

Para prevenir la reacción entre el acero fundido (el fundido de aleación) y el crisol en la posterior desoxidación por fusión a alta temperatura, en el método de preparación, el crisol se hace de óxido de aluminio, que tiene una buena estabilidad a alta temperatura.

Se debe observar que, para adsorber y capturar los óxidos, nitruros y sulfuros flotantes, en el método de preparación de la presente divulgación, se añade una escoria protectora que contiene CaO en la superficie del acero fundido, que, en un aspecto, se desulfuriza más usando el CaO, para retirar más oxígeno, nitrógeno y azufre, y en otro aspecto, también puede retirar eficazmente inclusiones, obteniéndose así un acero fundido de una alta limpieza.

Específicamente, el CaO y el S reaccionan para realizar una desulfuración de etapa anticipada, en donde la ecuación de la reacción es:  $\text{CaO} + [\text{S}] = \text{CaS} + [\text{O}]$ , y el proceso de reacción es: en primer lugar la reacción de desulfuración ocurre en la superficie, la desulfuración genera CaS, que cubre la superficie del CaO, después de que el CaS cubra completamente el polvo de CaO, la capa de producto difunde hacia adentro hacia la reacción de desulfuración, y engrosa gradualmente la capa de CaS en la superficie del CaO, y la reacción de desulfuración por difusión se desacelera gradualmente, hasta que termina.

Considerando que si la cantidad de adición de la escoria es demasiado poca, no puede cubrir completamente la superficie del acero fundido, y si la cantidad de adición es demasiada, eso provoca un residuo y aumenta el coste, en el método de preparación de la presente divulgación, la cantidad de adición de la escoria está controlada para que sea del 3 %-5 % de la masa del acero fundido, que permite que la escoria retire bien el oxígeno, el nitrógeno y el azufre, y retire eficazmente inclusiones, obteniéndose así un acero fundido de una alta limpieza.

La tierra rara mixta que se usa en el método de preparación de la presente divulgación es la mezcla de los elementos de las tierras raras La y Ce, cuya cantidad de adición es 0,05 %-0,25 % de la masa del acero fundido. Esto es debido a que, si la cantidad de adición de la tierra rara mixta es demasiado poca, la cantidad de reacciones químicas que participan en la desulfurización es pequeña, obteniéndose un mal efecto de la desulfurización y, si la cantidad de adición es demasiada, los elementos de las tierras raras que quedan en el acero fundido forman fácilmente una fase de bajo punto de fusión con el Ni, que afecta la propiedad mecánica a alta temperatura de la aleación. En el método de preparación, la cantidad de adición de la tierra rara mixta se selecciona para que sea del 0,05 %-0,25 % de la masa del acero fundido, que puede garantizar un buen efecto de desulfurización, y prevenir que los elementos de las tierras raras que queden en el acero fundido formen una fase de bajo punto de fusión con el Ni, que afecta la propiedad mecánica a alta temperatura de la aleación.

En el método de preparación, la introducción de argón que fluye hacia la superficie superior del canal de colada forma una cortina de argón para proteger el acero fundido que contiene los elementos fácilmente oxidados, para desacelerar su oxidación. Específicamente, la presión del argón se selecciona para ser 0,15-0,3 MPa, y el caudal se selecciona para ser 1-5 L/min. Esto se debe a que, si la presión del argón es demasiado pequeña, no puede formar eficazmente una cortina de argón para aislar el aire, para evitar la oxidación del acero fundido, y si la presión del argón es demasiado grande, que fácilmente causa residuos, aumenta el coste de producción y pone en peligro la seguridad de los equipos de operación. En la presente divulgación, después de obtener el acero fundido de composición idónea usando el método anterior, el proceso de la colada centrífuga es el siguiente: El acero fundido de composición idónea, un grado adecuado de sobrecalentamiento y un peso adecuado en el distribuidor, se vierte rápidamente en un molde metálico que gira a gran velocidad, y el acero fundido solidifica en un tubo de colada centrífuga.

Específicamente, la aleación obtenida usando el método de preparación de la presente divulgación se puede usar además para colar tuberías centrífugas, también se puede usar para colar otras coladas que son requeridas para servir a altas temperaturas, especialmente piezas de colada que se requieren para servir en ambientes extremos de altas temperaturas a 1100-1200 °C y alta oxidabilidad.

Considerando que la composición de la aleación incluye una gran cantidad de elementos activos, para evitar la pérdida por combustión por oxidación de los elementos activos, se solicita que todo el proceso de operación de la descarga del acero sea muy rápido. En particular, la velocidad de la descarga del acero hasta la finalización de la colada se controla para que sea de 60-100 kg/minuto.

La composición química y el contenido de los elementos de las realizaciones de la presente divulgación pueden verse en la Tabla 1, los parámetros de proceso de los métodos de preparación pueden verse en la Tabla 2, las cantidades de pelado de las aleaciones después de la oxidación a diferentes temperaturas durante 100 horas pueden verse en la Tabla 3, el contenido de óxidos de aluminio en las películas de oxidación de las aleaciones formadas después de la oxidación cíclica a alta temperatura a diferentes temperaturas puede verse en la Tabla 4 y la vida de la resistencia de las aleaciones a 1100 °C/17 MPa puede verse en la Tabla 5.

La primera realización corresponde a la aleación N.º 1, la segunda realización corresponde a la aleación N.º 2, y el resto puede deducirse en consecuencia. Para facilitar la comparación, la aleación N.º 8 y la aleación N.º 9 se usan como materiales comparativos del estado de la técnica. Entre ellos, la aleación N.º 8 es la superaleación soldable GH3230, que tiene la temperatura de servicio más alta, y se usa ampliamente para los componentes de alta temperatura de las cámaras de combustión de los motores aeroespaciales, y la aleación N.º 9 es la aleación HTE, que es actualmente el mejor material para los tubos de los hornos de craqueo de etileno en el campo de la petroquímica.

Las aleaciones resistentes a la oxidación y resistentes al calor de la primera a la séptima realizaciones se preparan usando el siguiente método:

- Etapa 1: pesar los materiales de partida;
- Etapa 2: poner el níquel electrolítico, el hierro puro y la parte del grafito en el crisol de un horno de frecuencia intermedia no de vacío que tiene una función de colada de punto fijo, y obtener un acero fundido después de ser completamente fundido;
- Etapa 3: calentar el acero fundido hasta la temperatura de refinado, y añadir el grafito restante;
- Etapa 4: añadir una cierta cantidad de la tierra rara mixta;
- Etapa 5: añadir una cierta cantidad de la escoria que contiene CaO;
- Etapa 6: introducir argón que fluye hacia la superficie superior del canal de colada, poner los elementos activos, tales como aluminio metálico, esponja de hafnio, esponja de titanio, esponja de circonio e itrio metálico, en el canal de colada, y cuando sea idónea la composición química del acero fundido en la etapa 2, y la temperatura del acero fundido haya subido hasta la temperatura de vertido, colar el acero fundido en el canal de colada desde la abertura en la parte superior del canal de colada, e introducir el acero fundido en el distribuidor desde la abertura en la parte inferior del canal de colada para la colada centrífuga; y

## ES 2 891 575 T3

(7) colar el tubo de centrifugadora: rápidamente colar el acero fundido en el distribuidor en un molde metálico que está girando a alta velocidad, para hacer un tubo de centrifugadora experimental.

Tabla 1 Materiales de partida de la preparación y los contenidos de los elementos de la primera a séptima realizaciones

Aleación	Al	Cr	C	Ni	W	Ti	Hf	Zr	Y	V	O	N	S	Si	Fe
1	4,5	25	0,32	32	4,5	0,05	0,05	0,05	0,15	-	0,001	0,035	0,001	0,4	resto
2	4,1	28	0,45	35	5	0,1	0,15	0,01	0,03	-	0,001	0,032	0,002	0,4	resto
3	3,7	26	0,43	44	5,7	0,11	0,05	0,05	0,05	-	0,001	0,038	0,002	0,33	resto
4	3,8	28	0,35	46	5	0,18	0,39	0,05	0,01	-	0,001	0,038	0,001	0,4	resto
5	2,9	27	0,41	49	7,8	-	0,15	0,03	0,18	0,01	0,001	0,002	0,001	0,2	resto
6	2,5	27	0,4	45	2	-	0,1	0,19	0,1	0,09	0,001	0,03	0,001	0,16	resto
7	5,9	29,5	0,5	35	3,1	-	0,05	0,04	0,02	0,2	0,001	0,03	0,001	0,3	resto

5

Tabla 2 Parámetros de proceso de las realizaciones de la presente divulgación

Número de serie de la realización	Temperatura de refino/ °C	Cantidad de adición de tierra rara mixta/ %	Cantidad de adición de escoria/ %	Temperatura de vertido/ °C	Presión de argón/ MPa	Caudal de argón/ l/min	Velocidad de colada/ kg/min
1-2	1640	0,15	4	1750	0,25	5	80
3-5	1680	0,25	3	1650	0,15	1	100
6-7	1660	0,05	5	1700	0,3	3,5	60

En las mismas condiciones de experimentación, se miden individualmente las cantidades de pelado después de la oxidación a diferentes temperaturas durante 100 h de las aleaciones de las realizaciones de la presente divulgación y las dos aleaciones en el estado de la técnica, los resultados del experimento se enumeran en la Tabla 3. Los estados de integridad de las películas de oxidación después de la oxidación a diferentes temperaturas durante 100 h se enumeran en la Tabla 4, las propiedades de resistencia a alta temperatura se enumeran en la Tabla 5, y los alargamientos a la tracción a alta temperatura de las aleaciones de las realizaciones de la presente divulgación se enumeran en la Tabla 6.

Tabla 3 Cantidades de pelado de las aleaciones de las realizaciones de la presente divulgación y los materiales comparativos después de la oxidación a diferentes temperaturas durante 100 h (mg/cm<sup>2</sup>)

Temperatura de prueba/ °C	Aleación N.º 3	Aleación N.º 9
1000	0,04	0,07
1050	0,035	0,10
1100	0,024	0,26
1150	0,064	0,35
1200	0,077	2,09

Tabla 4 Relaciones entre las áreas de óxidos de aluminio y las superficies de las aleaciones después de la oxidación a diferentes temperaturas durante 100 h

Temperatura de prueba/ °C	1100	1150	1200
Aleación N.º 1	94 %	91 %	90 %
Aleación N.º 2	95 %	93 %	93 %
Aleación N.º 3	96 %	93 %	92 %
Aleación N.º 4	96 %	93 %	92 %
Aleación N.º 5	94 %	92 %	91 %
Aleación N.º 6	95 %	94 %	92 %
Aleación N.º 7	96 %	94 %	93 %
Aleación N.º 9	80 %	70 %	25 %

Nota: La aleación N.º 8 no puede formar una película de óxido de aluminio a la alta temperatura de 1150 °C, por lo que la tabla no tiene los datos de la aleación N.º 8.

Tabla 5 Vidas de la resistencia de las aleaciones a 1100 °C/ 17 MPa

Aleación	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Vida de la resistencia/h	95	98	111	99	120	97	92	40	11,27,53

Tabla 6 Alargamientos a la tracción de las aleaciones de la presente divulgación a 1000 °C

Aleación	1	2	3	4	5	6	7
Alargamiento a la tracción/ %	41	43	46	46	40	49	45

Se puede saber de la Fig. 1 que, como se analizó en términos de las velocidades de aumento de peso por oxidación, las resistencias a la oxidación a 1100 °C de los materiales de aleación de las realizaciones de la presente divulgación son 2,5-4 veces los de la aleación N.º 8 de material comparativo del estado de la técnica. Por encima de 1100 °C, la aleación N.º 8 no puede formar una película de oxidación continua y estable, y la oxidabilidad disminuye rápidamente.

Se puede saber de la Tabla 3, la Fig. 2, la Fig. 3 y la Fig. 4 que, en el intervalo de temperatura de 1000-1200 °C, junto con el aumento de la temperatura de oxidación, las amplitudes del aumento de las cantidades de pelado de las aleaciones de la presente divulgación son muy pequeñas, lo que indica que todas las aleaciones de la presente divulgación tienen una excelente resistencia a la oxidación por debajo de 1200 °C. Sin embargo, la resistencia a la oxidación de la aleación del material comparativo N.º 9 disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura, y particularmente por encima de 1150 °C la amplitud de la disminución de la resistencia a la oxidación es particularmente significativa, en donde después de la oxidación durante 100 h, la temperatura de oxidación aumenta desde 1150 °C hasta 1200 °C, y la cantidad de pelado por oxidación aumenta en 5 veces. Después de la oxidación cíclica a 1100 °C durante 100 h, la cantidad de pelado por oxidación de la aleación de material comparativo de la técnica anterior N.º 9 es de 5-10 veces la de los materiales de aleación de las realizaciones de la presente divulgación, y después de la oxidación cíclica a 1200 °C durante 100 h, la cantidad de pelado por oxidación de la

aleación N.º 9 de material comparativo del estado de la técnica es de 27 veces la de los materiales de aleación de las realizaciones de la presente divulgación. Esto indica que las cohesiones entre la película de oxidación y la matriz de las aleaciones de las realizaciones de la presente divulgación son mucho mayores que la cohesión entre la película de oxidación y la matriz de la aleación N.º 9, y, si la temperatura es más alta, la ventaja de las aleaciones de la presente divulgación es más evidente.

Analizando más a fondo los estados de las películas de oxidación formadas en las superficies después de la oxidación de la aleación, se puede saber (véase la Tabla 4, la Fig. 5 y la Fig. 6) que, en las aleaciones de la presente divulgación, después de la oxidación en entornos de alta temperatura a menos de 1200 °C durante 100 h, el óxido de aluminio representa más del 90 % de las películas de oxidación formadas en las superficies de las muestras, y las películas de oxidación son continuas y compactas. Además, con el aumento de la temperatura, la película de óxido de aluminio no se reduce sustancialmente, y a 1200 °C todavía se mantiene por encima del 90 %. La estabilidad del óxido de aluminio a alta temperatura es muy buena, las películas compactas de óxido de aluminio pueden proteger las matrices de aleación de una mayor oxidación, y si se usan en tubos de hornos de craqueo de etileno, las películas de óxido de aluminio pueden tener una buena función de resistencia a la carburación y a la coquización. Sin embargo, en la aleación N.º 9 de material comparativo del estado de la técnica, el óxido de aluminio representa el 80 % de la película de oxidación formada después de la oxidación a 1100 °C durante 100 h. Después de aumentar la temperatura de prueba a 1150 °C, el óxido de aluminio en la película de oxidación disminuye al 70 %, y después de aumentar la temperatura de prueba a 1200 °C, el óxido de aluminio en la película de oxidación disminuye bruscamente al 25 %, junto con una gran cantidad de pelado de la película de oxidación. Esto indica que, por encima de 1100 °C, la ventaja de las resistencias a la oxidación de las aleaciones de la presente divulgación sobre las de los materiales del estado de la técnica aumenta gradualmente, y si la temperatura es más alta, la ventaja es mayor. En la Fig. 5 y la Fig. 6, las áreas blancas son el área de pelado, las áreas negras son la película de óxido de aluminio y las áreas grises-blancas son la película de oxidación compuesta.

Observando más las secciones de las películas de oxidación formadas después de la oxidación cíclica a 1200 °C durante 100 h (véase la Fig. 7 y la Fig. 8), se encuentra que la película de oxidación formada por la aleación de la realización de la presente divulgación es continua y compacta, se cohesionan estrechamente con la matriz, tiene una interfaz de coherencia regular y tiene un espesor de película de oxidación de aproximadamente 6 µm, mientras que la película de oxidación de la aleación N.º 9 de material comparativo del estado de la técnica es discontinua y suelta, tiene una cohesión no compacta entre la película de oxidación residual y la matriz, tiene una interfaz de coherencia irregular, tiene un pelado obvio y tiene un espesor de capa de óxido residual de aproximadamente 3 µm. Comparando las dos películas de oxidación, el efecto de protección de la película de oxidación formada por el material de la presente divulgación a la matriz de aleación es obviamente mejor que el de la aleación N.º 9 de material comparativo del estado de la técnica.

Como se evalúa según HB5258-2000 (método experimental para la medición de la resistencia a la oxidación del acero y las superaleaciones), las temperaturas del nivel de resistencia a la oxidación completa de las aleaciones de las realizaciones de la presente divulgación alcanzan 1200 °C, mientras que la temperatura del nivel de resistencia a la oxidación completa de la aleación N.º 9 de material comparativo del estado de la técnica es de solo 1050 °C. Las temperaturas del nivel de resistencia a la oxidación completa de las aleaciones de la presente divulgación son superiores en 150 °C a las de las aleaciones convencionales. En lo que respecta al campo técnico de las aleaciones, cuando la temperatura es superior a 1000 °C, particularmente por encima de 1100 °C, debido a la escasa estabilidad de la película de oxidación y a la escasa cohesión entre la matriz y la película de oxidación, las resistencias a la oxidación de las aleaciones disminuyen bruscamente. Por ejemplo, para la aleación N.º 9, que tiene una resistencia a la oxidación muy excelente en el estado de la técnica, cuando la temperatura de prueba se incrementa desde 1150 °C hasta 1200 °C, la proporción de óxido de aluminio en la película de oxidación disminuye del 70 % al 25 %, y la cantidad de pelado de la película de oxidación aumenta en 5 veces. A 1050 °C, la aleación N.º 9 pertenece al nivel de resistencia a la oxidación completa, a 1100 °C disminuye hasta el nivel de resistencia a la oxidación y a 1200 °C disminuye hasta el nivel de resistencia por debajo de la oxidación. Un experto en la técnica sabe bien que es muy difícil mejorar las resistencias a la oxidación de las aleaciones a más de 1100 °C, y cada vez que se mejora la temperatura en 20 °C o 50 °C, el aumento de dicha dificultad será de orden exponencial. Sin embargo, puede considerarse como un hito en el campo de las aleaciones resistentes a la oxidación que la temperatura del nivel de resistencia completa a la oxidación de la aleación de la presente divulgación alcance los 1200 °C, lo que se realiza mediante una gran cantidad de experimentación para ajustar repetidamente la composición y el contenido de la aleación, y optimizando continuamente las etapas de proceso y los parámetros de proceso.

Se puede saber de la Tabla 5 que las vidas de la resistencia a 1100 °C/17 MPa de los materiales de aleación de las realizaciones de la presente divulgación son de 2,4-3 veces de las de la aleación N.º 8 de material comparativo del estado de la técnica. Los valores 11, 27 y 53 de la Tabla 5 indican que las vidas de la resistencia de los tres tubos de aleación N.º 9 son diferentes entre sí, y las diferencias entre las vidas de la resistencia de los tubos de aleación son grandes, lo que indica que la estabilidad de la calidad de la aleación N.º 9 es pobre, y la diferencia de propiedades de los diferentes tubos es grande, lo que también indica que la calidad general de la aleación N.º 9 es baja. Sin embargo, las diferencias entre las vidas de la resistencia de los tubos de aleación múltiple de la misma realización de la presente divulgación no superan las 3 h, lo que indica que la estabilidad de la calidad de las aleaciones de las realizaciones de la presente divulgación es buena, y la calidad general de las aleaciones de las realizaciones de la

## ES 2 891 575 T3

presente divulgación es buena. En consecuencia, puede verse que las propiedades mecánicas a alta temperatura de los materiales de la presente divulgación son obviamente mejores que las de la aleación N.º 8 y la aleación N.º 9, y la estabilidad de la calidad de las aleaciones de las realizaciones de la presente divulgación es mejor que la de la aleación N.º 9.

- 5 Se puede saber de la Tabla 6 que los alargamientos a la tracción a 1000 °C de las aleaciones de la presente divulgación son del 40 %-50 %, lo que indica que cuando los contenidos de aluminio son altos, la tenacidad de las aleaciones de la presente divulgación sigue siendo buena.
- 10 En conclusión, la aleación resistente a la oxidación y resistente al calor de la presente divulgación tiene ventajas tales como una mayor temperatura de servicio, una excelente resistencia a la oxidación a alta temperatura, una película de oxidación más compacta formada, una mayor superficie de la película de óxido de aluminio y mejores propiedades mecánicas a alta temperatura, y la aleación resistente a la oxidación y resistente al calor de la presente divulgación puede servir a menos de 1200 °C durante un largo plazo y de forma estable, puede formar una película de óxido de aluminio de más del 90 % en atmósferas oxidantes a 1000-1200 °C, pertenece al nivel de resistencia completa a la oxidación a menos de 1200 °C según HB5258-2000, y es superior a los materiales convencionales soldables de alta temperatura.
- 15
- 20 La aleación de la presente divulgación tiene una propiedad integral muy excelente, y además de poder usarse para colar tubos de hornos de craqueo de etileno, también se puede usar para colar otras coladas que se requieran para servir a alta temperatura, especialmente coladas que se requieren para servir en entornos extremos de alta temperatura de 1100-1200 °C y alta oxidabilidad.

**REIVINDICACIONES**

1. Una aleación resistente a la oxidación y resistente al calor que comprende en porcentaje en masa:

5            2,5 %-6 % de Al, 30 %-50 % de Ni, 2 %-8 % de W, 0,01 %-0,4 % de Hf, 24 %-30 % de Cr, 0,3 %-0,55 % de C, 0,01 %-0,2 % de Ti, 0,01 %-0,2 % de Zr, 0,01 %-0,2 % de Y, 0,01 %-0,2 % de V; N<0,05 %, O<0,003 %, S<0,003 % y Si<0,5 %, siendo el resto Fe e impurezas inevitables,  
 10            en donde simplemente está comprendido uno de Ti y V y en donde en una atmósfera oxidante de 1000-1200 °C, no menos del 90 % del área de una película de oxidación que se forma en una superficie de la aleación es una película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2. La aleación resistente a la oxidación y resistente al calor según la reivindicación 1, en donde la aleación comprende: 3,3 %-5,5 % de Al y 34 %-46 % de Ni.

15        3. La aleación resistente a la oxidación y resistente al calor según las reivindicaciones 1 o 2, en donde la aleación comprende: 3 %-6 % de W.

20        4. La aleación resistente a la oxidación y resistente al calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la aleación comprende: 0,01 %-0,06 % de Y.

5. Un método de preparación de una aleación resistente a la oxidación y resistente al calor, en donde el método es para preparar la aleación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, y comprende las siguientes etapas:

25            Etapa 1: fundir el carbono y los elementos inactivos, para obtener un acero fundido después de ser completamente fundido;

Etapa 2: calentar el acero fundido, y refinarlo;

Etapa 3: añadir una tierra rara mixta;

Etapa 4: añadir una escoria fundida; y

30            Etapa 5: introducir un gas inerte en un canal de colada, poner los elementos activos, tales como el aluminio, el hafnio, el titanio, el circonio y el itrio, en el canal de colada, calentar, verter el acero fundido en el canal de colada e introducir el acero fundido en un distribuidor para la colada,

en donde una temperatura del refino en la etapa 2 es no inferior a 1640 °C,

35            en donde parte del carbono se añade en primer lugar en la etapa 1, y el resto del carbono se añade a continuación en la etapa 2 cuando el acero fundido se haya calentado hasta no menos de 1640 °C,

en donde la cantidad de adición de la tierra rara mixta es 0,05 % - 0,25 % de la masa del acero fundido, en donde la escoria contiene CaO, en donde el gas inerte es argón, la presión del argón es 0,15-0,3 MPa y el caudal es 1-5 l/min.

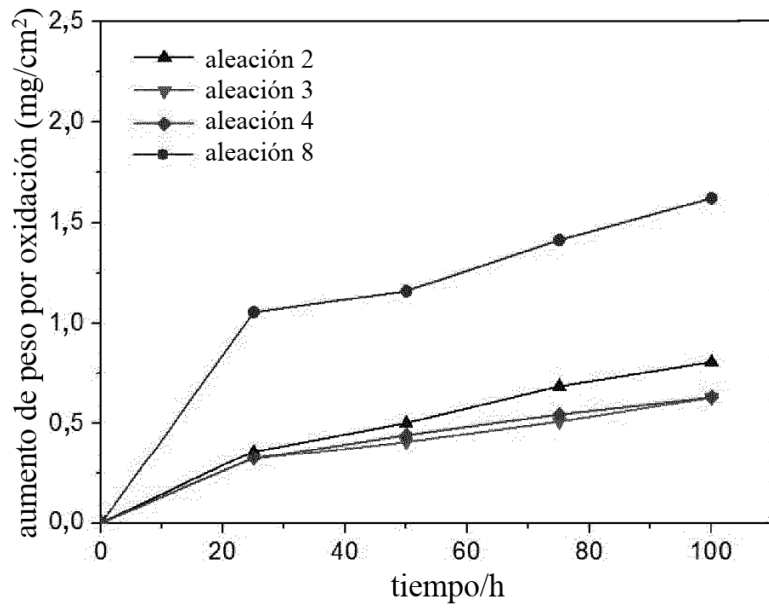


Fig.1

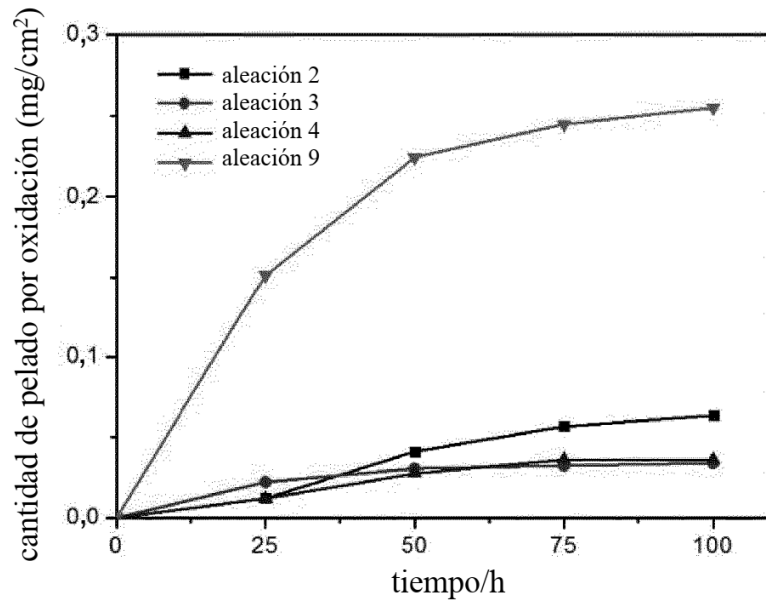


Fig.2

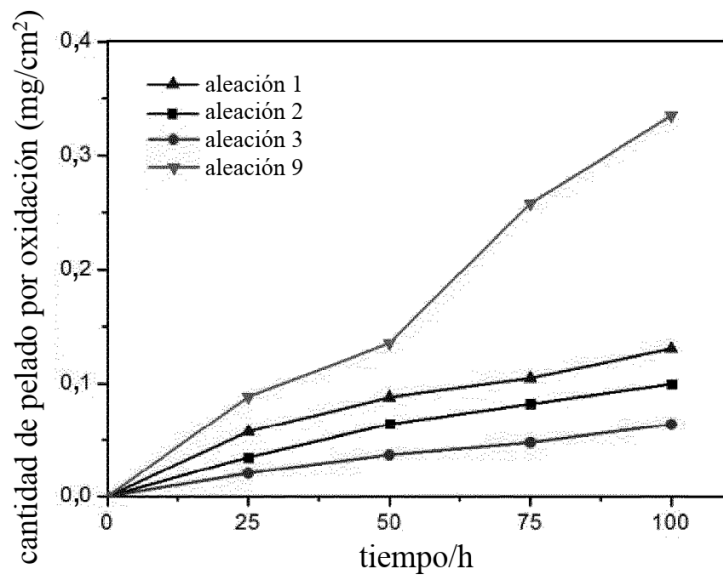


Fig.3

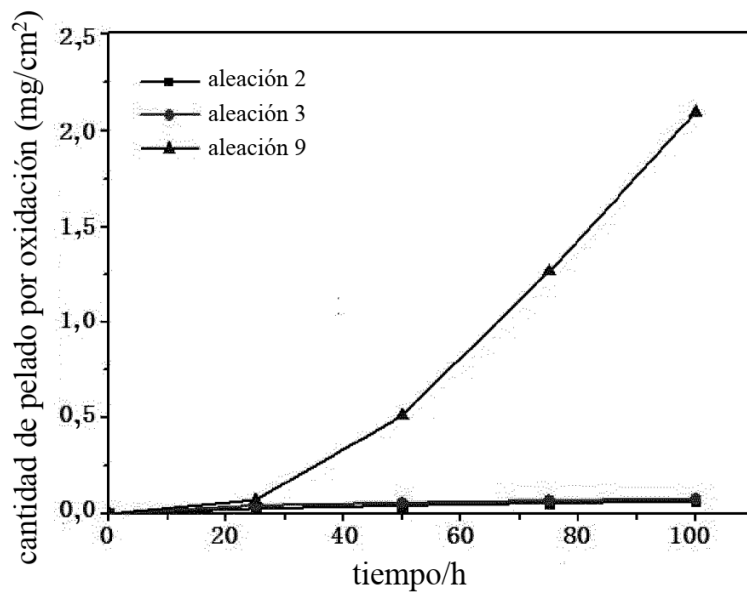


Fig.4

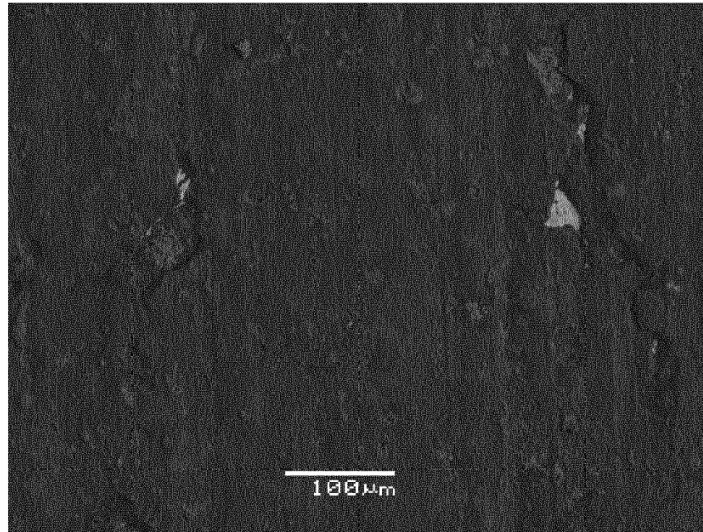


Fig.5

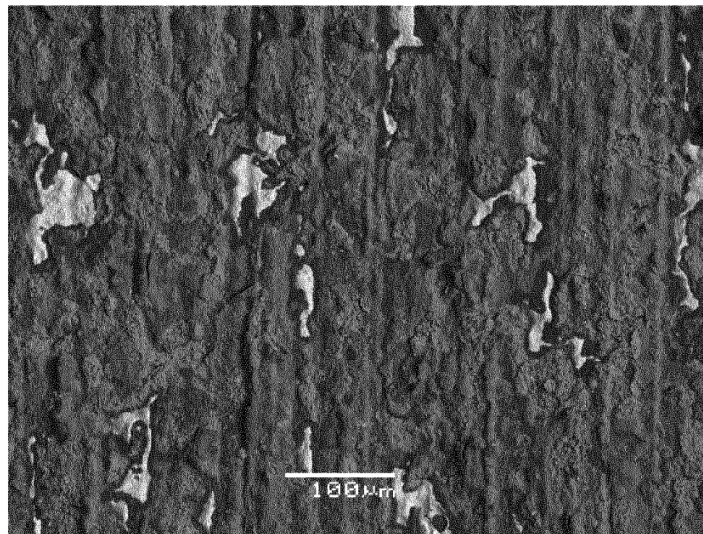


Fig.6

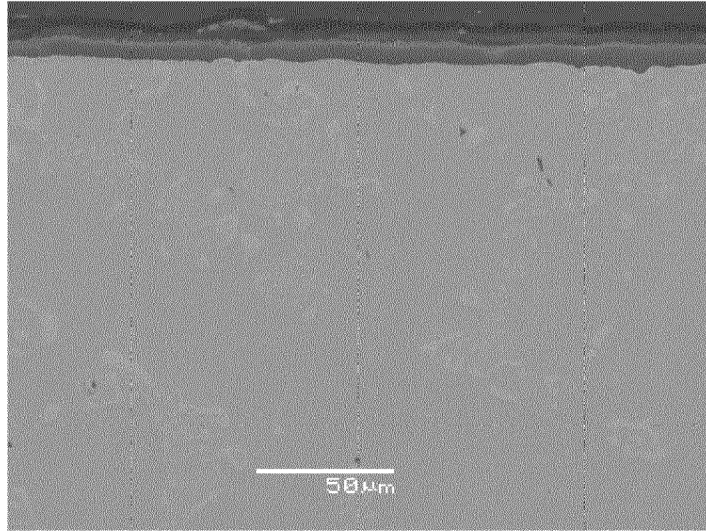


Fig.7

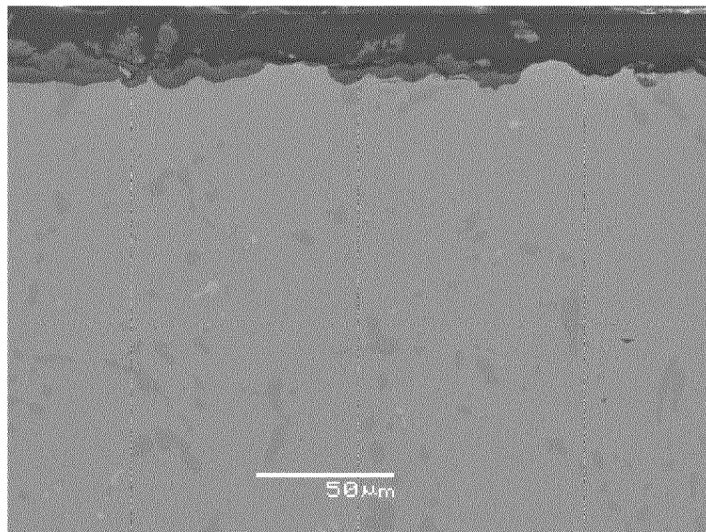


Fig.8