

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 999 432**

51 Int. Cl.:

C22C 19/05 (2006.01)

C22C 30/00 (2006.01)

C22C 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2020** **E 20181592 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2024** **EP 3757238**

54 Título: **Aleación refractaria elaborada de níquel y con alto contenido de cromo y método de diseño asociado**

30 Prioridad:

28.06.2019 FR 1907175

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

25.02.2025

73 Titular/es:

MANOIR INDUSTRIES (100.00%)
37 Rue de Liège
75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

ROUSSEL, MANUEL;
FACCO, ANTOINE;
ABIKCHI, MERIEM y
COVRAT, MATHIEU

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 999 432 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 refractaria elaborada de níquel y con alto contenido de cromo y método de diseño asociado

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de las aleaciones austeníticas que requieren una buena resistencia mecánica y al medio ambiente a altas temperaturas, en particular para la utilización en hornos de craqueo a vapor en la industria petroquímica. Se refiere particularmente a una aleación austenítica con un alto contenido de cromo, que tiene una excelente resistencia a la corrosión y a la fluencia a temperaturas superiores a 900 °C.

Antecedentes tecnológicos de la invención

Las aleaciones austeníticas a base de níquel, cromo y hierro, denominadas aleaciones “refractarias”, se conocen desde hace muchos años por sus aplicaciones a temperaturas muy altas (véase, en particular, el documento FR2333870). Su resistencia a la corrosión, carburación y coquización se asegura mediante el desarrollo de un óxido de cromo protector en su superficie en las condiciones de utilización. Sin embargo, su vida útil está limitada por el agotamiento gradual del cromo.

Por lo tanto, es deseable aumentar la robustez del óxido de cromo protector en su superficie para retrasar y atenuar este agotamiento gradual del cromo de la aleación durante la operación.

El documento EP0765948 propone una aleación con un alto contenido de cromo, que tiene buena resistencia a la corrosión a altas temperaturas. Esta aleación comprende los siguientes compuestos, en porcentaje en masa: del 0,1 % al 0,5 % de carbono, del 0 % al 4 % de silicio, del 0 % al 3 % de manganeso, del 40 % al 50 % de cromo, del 0 % al 10 % de hierro, del 0,01 % al 0,6 % de titanio, del 0,01 % al 0,2 % de circonio, al menos uno de los elementos tungsteno, niobio y molibdeno, respectivamente, del 0,5 % al 5 %, del 0,3 % al 2 % y del 0,5 % al 3 %, y el equilibrio en níquel e impurezas.

Sin embargo, se ha observado que el aumento de la cantidad de cromo, que promueve considerablemente la resistencia a la corrosión, frecuentemente va acompañado de una reducción en la resistencia a la fluencia.

Por lo tanto, sigue siendo importante mejorar aún más las propiedades de estas aleaciones con un alto contenido de cromo, para lograr capacidades de alto rendimiento, tanto en términos de resistencia al medio ambiente y a la oxidación cíclica, así como en términos de resistencia a la fluencia y ductilidad después del envejecimiento.

El documento EP2939808 propone una aleación que tiene buena resistencia a la ruptura, resistencia a la fluencia a altas temperaturas (> 800 °C) o a la corrosión, con un contenido promedio de cromo (entre el 20 % y el 35 %).

Objeto de la invención

La presente invención propone una solución para lograr los objetivos mencionados anteriormente. La invención se refiere a una aleación austenítica con un alto contenido de cromo, que tiene una excelente resistencia al medio ambiente y a la fluencia y tiene una alta ductilidad después del envejecimiento, a temperaturas que son mayores o iguales que 900 °C. La invención también se refiere a un método para diseñar tal aleación.

45 **Breve descripción de la invención**

La invención se refiere a una aleación austenítica como se describe en la reivindicación 1.

Según otras características ventajosas y no limitantes de la invención, tomadas solas o en cualquier combinación técnicamente factible:

– Los carbonitruros secundarios son del tipo MX, siendo el metal M niobio y/o titanio, en más del 80 %, o incluso en más del 90 %, estando X compuesto de carbono y nitrógeno;

– los porcentajes en masa de cromo, hierro, carbono, titanio, niobio, silicio y manganeso están según la siguiente relación (R2):

$$\begin{aligned}
& 1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
& - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
& - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
& + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 - 1,1578 \times x_{Ti}^3 \\
& + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
& + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
& + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
& + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 \\
& - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
& + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0,1
\end{aligned}$$

La invención también se refiere a un método para diseñar una aleación austenítica a base de níquel y con un alto contenido de cromo, como se describe en la reivindicación 4.

El método comprende un paso para seleccionar los porcentajes en masa de cromo (x_{Cr}), hierro (x_{Fe}), carbono (x_C), titanio (x_{Ti}), niobio (x_{Nb}), silicio (x_{Si}) y manganeso (x_{Mn}), de modo que la aleación tenga una fracción molar (f^{MX}) de carbonitruros secundarios ricos en niobio y/o titanio superior al 0,1 %, después de que se ha aplicado la temperatura de operación a la misma.

Según otras características ventajosas y no limitantes de la invención, tomadas solas o en cualquier combinación técnicamente factible:

– La fracción molar (f^{MX}) de los carbonitruros secundarios ricos en niobio y/o titanio se mide mediante microscopía electrónica de barrido o transmisión, en una muestra formada en dicha aleación después de que se ha aplicado la temperatura de operación a la misma;

– los porcentajes en masa de cromo (x_{Cr}), hierro (x_{Fe}), carbono (x_C), titanio (x_{Ti}), niobio (x_{Nb}), silicio (x_{Si}) y manganeso (x_{Mn}) están según la siguiente relación (R2):

$$\begin{aligned}
& 1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
& - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
& - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
& + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 - 1,1578 \times x_{Ti}^3 \\
& + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
& + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
& + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
& + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 \\
& - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
& + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0,1
\end{aligned}$$

Finalmente, la invención se refiere a un método para validar una aleación austenítica a base de níquel y con un alto contenido de cromo como se describe en la reivindicación 7.

El método de validación comprende un paso para verificar que la fracción molar (f^{MX}) de carbonitruros secundarios ricos en niobio y/o titanio en la aleación es mayor que el 0,1 %, después de que se ha aplicado la temperatura de operación a dicha aleación.

Breve descripción de los dibujos

Las características y ventajas adicionales de la invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención, con referencia a las tablas y figuras adjuntas, tras lo cual:

[Tabla 1] La tabla 1 muestra la composición de las aleaciones probadas, incluida una aleación según la presente invención;

[Tabla 2] la tabla 2 muestra el tiempo de ruptura t_R obtenido durante las pruebas de fluencia realizadas en las aleaciones probadas y la fracción molar de carbonitruros secundarios de tipo MX calculada para cada una de dichas aleaciones;

[Tabla 3] la tabla 3 muestra el tiempo de ruptura t_R obtenido para algunas de las aleaciones probadas, durante las pruebas de fluencia bajo diferentes tensiones y temperaturas;

[Tabla 4] la tabla 4 muestra el alargamiento antes y después del envejecimiento de ciertas aleaciones probadas, medido utilizando una prueba de tracción a diferentes temperaturas;

[Figura 1] la figura 1 muestra la pérdida de masa observada durante la oxidación cíclica de ciertas aleaciones probadas.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a una aleación austenítica a base de níquel, cromo y hierro destinada a utilizarse a una temperatura de operación entre 900 °C y 1150 °C.

Cabe señalar que la aleación austenítica según la invención podría utilizarse a temperaturas de operación inferiores a 900 °C, pero no ofrecería, en estos rangos de temperatura, ninguna ventaja significativa en comparación con una aleación estándar que contenga menos del 40 % de cromo.

La aleación comprende los siguientes compuestos, siendo su cantidad en la aleación expresada en porcentaje en masa:

- cromo entre el 40 % y el 45 %,
- hierro entre el 10 % y el 14 %,
- carbono entre el 0,4 % y el 0,6 %,
- titanio entre el 0,05 % y el 0,2 %,
- niobio entre el 0,5 % y el 1,5 %,
- al menos un elemento reactivo, seleccionado de tierras raras y hafnio, entre el 0,002 % y el 0,1 %,
- silicio entre el 0 % y el 1 %,
- manganeso entre el 0 % y el 0,5 %,
- níquel para equilibrar los compuestos de aleación;

A lo largo del resto de la descripción, las expresiones “contenido”, “cantidad” o “porcentaje” en términos de un compuesto de la aleación deben interpretarse como relativas con el “porcentaje en masa” de dicho compuesto.

La aleación según la invención, a base de níquel, comprende un alto contenido de cromo para asegurar una buena resistencia a la corrosión, a la carburación y a la coquización, en virtud del desarrollo de un óxido de cromo protector en la superficie de dicha aleación, en las condiciones de operación.

El contenido de cromo según la invención se define además en un rango relativamente limitado. Se requiere un mínimo de 40 % de cromo, como se mencionó anteriormente, para una buena resistencia al medio ambiente.

Este alto porcentaje de cromo induce un cambio en la naturaleza de la aleación en comparación con las aleaciones refractarias de referencia que contienen un 25 % de cromo. En las aleaciones de referencia, se forman carburos primarios ricos en cromo M7C3 cuando se solidifica la aleación. A alta temperatura, estos carburos son inestables y se transforman en carburos M23C6, cuya transformación se acompaña de una precipitación de carburos M23C6 secundarios, que mejoran considerablemente la resistencia a la fluencia de la aleación. Se puede hacer referencia al artículo de M. Roussel y col., “Influence of solidification induced composition gradients on carbide precipitation in FeNiCr heat resistant steels”, Materialia 4 (2018) 331-339. En una aleación que contiene más del 40 % de cromo, este fenómeno no existe porque los

carburos primarios que se forman cuando se funde la aleación son directamente del tipo M₂₃C₆. Por lo tanto, es crucial reemplazar este fenómeno por otro mecanismo que asegure la resistencia a la fluencia de la aleación.

El máximo porcentaje en masa de cromo se limita al 45 % para limitar la integración del elemento del gen alfa que tiende a desestabilizar la estructura austenítica de la aleación y a limitar la formación de una fase α' rica en Cr, una de cuyas consecuencias es la pérdida de ductilidad después del envejecimiento.

El contenido de hierro también se selecciona dentro de un rango limitado. El porcentaje mínimo de masa de hierro se define en un valor estrictamente mayor que el 10 % para promover la formación de carbonitruros secundarios de tipo MX ricos en Nb y/o Ti a la temperatura de operación: Por lo tanto, M es principalmente niobio y/o titanio, y X está compuesto de carbono y nitrógeno. El niobio, titanio y carbono son compuestos incluidos en la aleación y se describen a continuación. El nitrógeno se introduce en la aleación durante la producción, debido a su presencia en las materias primas y/o en la atmósfera ambiente.

Se entiende que los carbonitruros secundarios son los carbonitruros que precipitan durante la operación, a diferencia de los carburos primarios que están presentes en la estructura de la aleación como fundición.

La presencia de estos carbonitruros secundarios proporciona a la aleación una buena resistencia a la fluencia.

De forma ventajosa, el contenido mínimo de hierro es incluso del 10,5 %, o incluso del 10,8 %. Además, la cantidad de hierro es inferior o igual al 14 % para limitar la integración de un elemento del gen alfa que tiende a desestabilizar la estructura austenítica de la aleación y la formación de una fase α' rica en Cr. De forma ventajosa, la cantidad de hierro puede ser inferior o igual al 12 %.

El porcentaje en masa de carbono se define en un mínimo del 0,4 % para permitir la formación de una fracción molar significativa de carbonitruros secundarios de tipo MX en la aleación, mejorando dichos carbonitruros la resistencia a la fluencia de la aleación. El máximo porcentaje se establece en un 0,6 % para mantener una ductilidad suficiente para la utilización del material, teniendo también dicho refuerzo por los carbonitruros el efecto de reducir la ductilidad.

El titanio tiene un impacto significativo en la formación de carbonitruros secundarios más finos y uniformemente distribuidos en la aleación: es particularmente eficaz en bajos contenidos, denominados microadiciones. Se incluye en la aleación como un porcentaje en masa que varía del 0,05 % al 0,2 %.

El niobio, en proporciones que varían del 0,5 % al 1,5 %, se añade a la aleación. Este compuesto es esencial para la formación de carbonitruros secundarios de tipo MX. El límite inferior del rango es particularmente importante dado que asegura la activación de una precipitación de carburos de carbono secundarios de tipo MX durante la operación: de hecho, el solicitante ha observado que con un contenido inferior al 0,5 %, no se activó la precipitación. El límite superior es dictado básicamente por razones económicas, siendo el niobio un compuesto relativamente caro.

La adición de al menos un elemento reactivo, seleccionado de tierras raras (tales como, por ejemplo, itrio, cerio, etc.) o hafnio, es beneficiosa para el crecimiento y la adhesión de la capa de óxido de cromo en la superficie de la aleación. La cantidad total de elementos reactivos se establece en un mínimo del 0,002 %. Una cantidad total superior al 0,1 % no proporciona ningún efecto adicional, aunque implica un impacto significativo en el coste; incluso puede ser perjudicial para las propiedades mecánicas. De forma ventajosa, el contenido total del (de los) elemento(s) reactivo(s) se limita al 0,05 %.

La aleación puede contener opcionalmente silicio, para promover el flujo cuando la aleación se funde y para fortalecer su resistencia a la corrosión. Sin embargo, la cantidad de silicio se limita al 1 % para evitar afectar negativamente a la resistencia a la fluencia de la aleación y a la adhesión de la capa de óxido de cromo. Este límite también hace posible conservar la buena ductilidad después del envejecimiento.

La aleación también puede contener manganeso, pero como un porcentaje en masa inferior al 0,5 % para evitar o limitar la formación de óxido de espinela de manganeso y cromo, que presenta una cinética de formación muy rápida, pero es menos estable y protectora que el óxido de cromo.

Finalmente, la aleación comprende Ni, como un porcentaje que complementa la composición de la aleación, de modo que la suma de los porcentajes en masa de los compuestos alcanza el 100 %. El papel del níquel en la aleación es mantener una aleación refractaria con una estructura austenítica. En la aleación según la invención, la cantidad de níquel no excede el 50 %, en línea con razones económicas, siendo el níquel un importante contribuyente de costes.

Por supuesto, la aleación también puede comprender, con un contenido muy bajo, otros elementos convencionales de aceros que se encuentran particularmente en las materias primas o en las etapas de fabricación. Con un contenido muy bajo, estos elementos tienen poco impacto o un requerimiento particular. Por lo tanto, se encuentran contenidos de elementos, tales como el molibdeno o el cobre, que están estrictamente por debajo del 0,5 %. La aleación posiblemente puede estar contaminada por trazas de impurezas tales como fósforo, azufre, plomo, estaño, circonio, tungsteno, etc., cuyo contenido es del orden de una partícula por millón (ppm) y es estrictamente inferior a cien partículas por millón.

Como se mencionó en la introducción, es normal que una aleación austenítica con un alto contenido de cromo (superior al 40 %), correlativamente con una excelente resistencia a la corrosión, presente una degradación en la resistencia a la fluencia.

Por lo tanto, más allá del papel de cada compuesto individual de la aleación, el solicitante ha estudiado el vínculo entre la microestructura de la aleación y sus propiedades mecánicas a la temperatura de operación o superior. La temperatura de operación es la temperatura que se pretende que la aleación experimente durante su utilización: por ejemplo, para una aleación que forma un tubo de horno de craqueo a vapor, la temperatura de operación puede estar entre 900 °C y 1150 °C.

Estos estudios, particularmente basados en caracterizaciones mediante microscopía electrónica de barrido o transmisión y en pruebas de fluencia, han podido mostrar el hecho de que las propiedades de fluencia de la aleación con un alto contenido de cromo (superior o igual al 40 %) se ven directamente afectadas por la precipitación de carbonitruros secundarios de tipo MX a la temperatura de operación, siendo M principalmente niobio o titanio, significando “principalmente” en la presente memoria “en más del 80 %, incluso del 90 %”, y siendo X carbono y nitrógeno.

Por lo tanto, el solicitante ha podido determinar que, en una aleación austenítica con un alto contenido de cromo, la resistencia a la fluencia, a la temperatura de operación, aumenta con el aumento de la fracción molar de carbonitruros secundarios de tipo MX que son ricos en Nb y/o Ti en la aleación llevada a dicha temperatura.

Sobre la base de estas observaciones, una característica de la aleación austenítica según la invención es que tiene al menos un 0,1 % (en porcentaje molar) de estos carbonitruros secundarios de tipo MX, después de que se ha aplicado la temperatura de operación a los mismos durante unas pocas horas, típicamente durante 10 horas o más. El hecho de que la aleación austenítica comprende una fracción molar mínima de carbonitruros secundarios de tipo MX que son ricos en Nb y/o Ti asegura que la aleación austenítica con un alto contenido de cromo tiene una excelente resistencia a la fluencia, además de una excelente resistencia al medio ambiente (corrosión) vinculada al alto porcentaje de cromo.

La presencia de una fracción molar mínima de carbonitruros secundarios de tipo MX en la aleación después de que se ha aplicado la temperatura de operación a la misma puede verificarse experimentalmente en una muestra (por ejemplo, a través del análisis mediante microscopía electrónica de barrido o transmisión) o, como se propone después de esto, puede anticiparse durante el diseño de la aleación o verificarse a partir de la composición de dicha aleación medida mediante espectrometría de chispa.

A partir de las correlaciones entre las caracterizaciones físicas y las simulaciones CALPHAD (cálculos de diagramas de fase, haciendo posible predecir las fases presentes en la aleación a temperatura de equilibrio, dependiendo de su composición), se ha establecido una relación R1 entre los porcentajes en masa de ciertos compuestos de la aleación y la fracción molar f^{MX} de carbonitruros secundarios de tipo MX, para una temperatura típica para la temperatura de operación (en este caso 1100 °C):

R1

$$\begin{aligned} f^{MX} = & 1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\ & - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} \\ & - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 \\ & - 1,1578 \times x_{Ti}^3 + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\ & + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\ & + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 \\ & - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C \\ & - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \end{aligned}$$

Donde f^{MX} es la fracción molar de carbonitruros secundarios de tipo MX, y x_{Si} , x_{Cr} , x_{Fe} , x_{Ti} , x_{Nb} , x_C , x_{Mn} son los porcentajes en masa de Si, Cr, Fe, Ti, Nb, C y Mn en la aleación, respectivamente.

Dado que la fracción molar f^{MX} de los carbonitruros MX varía solo ligeramente entre 900 °C y 1150 °C en el rango de aleaciones estudiadas, la evaluación de f^{MX} para una única temperatura (en este caso 1100 °C) es suficiente para discriminar las composiciones que ofrecen una buena resistencia a la fluencia de las que ofrecen una baja resistencia a la fluencia.

Por lo tanto, los porcentajes en masa x_{Si} , x_{Cr} , x_{Fe} , x_{Ti} , x_{Nb} , x_C , x_{Mn} , respectivamente del Si, Cr, Fe, Ti, Nb, C y Mn en la aleación, pueden seleccionarse de modo que la aleación tenga al menos un 0,1 % (en porcentaje molar) de carbonitruros secundarios de tipo MX, después de que se ha aplicado la temperatura T_s de operación a la misma durante unas pocas horas.

En particular, los porcentajes en masa mencionados anteriormente pueden seleccionarse para cumplir con la siguiente relación R2:

(R2)

$$\begin{aligned}
 &1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
 &\quad - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
 &\quad - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
 &\quad + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 - 1,1578 \times x_{Ti}^3 \\
 &\quad + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
 &\quad + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
 &\quad + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
 &\quad + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_{C}^4 - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_{C}^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_{C}^2 \\
 &\quad - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_{C} - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
 &\quad + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0,1
 \end{aligned}$$

El cumplimiento de la relación R2 asegura que la fracción molar de carbonitruros secundarios de tipo MX se formará a la temperatura de operación, garantizando, por lo tanto, una buena resistencia a la fluencia de la aleación, además de sus cualidades de ductilidad y resistencia a la corrosión.

La tabla 1 a continuación muestra diversas aleaciones que han sido estudiadas por el solicitante.

[Tabla 1]

Aleación n.º	C	Si	Mn	Cr	Fe	Nb	Ti	Ni	Elemento(s) reactivo(s)
1	0,39	1,39	1,45	41,52	9,37	0,65	0,15	Equilibrio 45,08	
2	0,47	2,15	1,33	40,28	5,66	0,73	0,04	Equilibrio 49,34	
3	0,37	1,3	0,11	41,95	10,38	0,93	0,08	Equilibrio 44,88	0,005
4	0,37	0,28	1,42	41,71	10,5	0,94	0,04	Equilibrio 44,74	
5	0,42	0,64	0,17	41,14	10,81	0,93	0,08	Equilibrio 45,81	0,005
Referencia	0,45	1,3	1,3	35	Equilibrio 16,17	0,7	0,08	45	

La aleación de referencia "ref." es una aleación comercial (Manaurite® XTM) que se utiliza usualmente para hornos de craqueo a vapor en la industria petroquímica. Su contenido de cromo (35 %) limita su resistencia al medio ambiente y, en particular, su rendimiento en términos de oxidación cíclica. Sin embargo, tiene muy buenas propiedades de fluencia y ductilidad. Por lo tanto, la aleación según la presente invención tiene como objetivo obtener un nivel equivalente o incluso superior en términos de resistencia a la fluencia y ductilidad, y mejorar la resistencia a la oxidación cíclica, en comparación con esta aleación de referencia.

Las aleaciones 1 a 4 son aleaciones probadas que no cumplen con la composición de la aleación según la invención y/o que no cumplen con la fracción molar f^{MX} de los carbonitruros secundarios de tipo MX objetivo según la invención. La aleación 5 es un ejemplo de una aleación según la presente invención.

Los ejemplos de las aleaciones 1 a 5 tienen un alto contenido de cromo (mayor que el 40 %). Su alta resistencia al medio ambiente (corrosión, carburación, coquización) ha sido verificada y proporciona a dichas aleaciones un nivel de rendimiento superior en comparación con la aleación de referencia ref.

Las pruebas de rendimiento que se presentan después de esto se refieren principalmente a la resistencia de las aleaciones a la oxidación cíclica, su resistencia a la fluencia y su naturaleza dúctil después del envejecimiento.

La figura 1 muestra la pérdida de masa vinculada a la formación de depósitos calcáreos de la capa de óxido de cromo durante la oxidación cíclica de las aleaciones 2, 3, 4 y 5 y la compara con la pérdida de masa observada durante la oxidación cíclica de la aleación de referencia ref. El gráfico muestra el número de ciclos en la abscisa,

con un ciclo correspondiente a 45 minutos a 1150 °C y 15 minutos a temperatura ambiente. Se puede observar que el alto contenido de cromo en una aleación refractaria no es una condición suficiente con respecto a su resistencia a la oxidación cíclica. De hecho, la aleación 2, a pesar de su alto contenido de cromo, presenta una formación de depósitos calcáreos más pronunciada durante la oxidación cíclica que la aleación de referencia ref. Esta escasa resistencia a la oxidación cíclica se explica por su relativamente alto contenido de silicio, reduciendo la adhesión de la capa de óxido de cromo en la superficie de la aleación y promoviendo su formación de depósitos calcáreos.

La aleación 4 tiene una resistencia a la formación de depósitos calcáreos sustancialmente mayor que la aleación de referencia ref. El bajo contenido de silicio de la aleación 4 contribuye a esta mejora.

Finalmente, la aleación 5, así como la aleación 3, presentan muy buena resistencia a la oxidación cíclica. Los porcentajes en masa de silicio y manganeso en rangos limitados contribuyen a este buen rendimiento. La presencia de uno o más elementos reactivos (también en un rango de contenido limitado) mejora aún más el rendimiento.

La resistencia a la fluencia de las aleaciones presentadas en la tabla 1 se evaluó a partir de pruebas de fluencia a 1100 °C, sometidas a una tensión de 12,87 MPa, realizándose las pruebas en muestras tomadas de piezas producidas en las diversas aleaciones.

Un tiempo de ruptura t_R , expresado en horas, se extrae de estas pruebas para llegar al punto de ruptura de la muestra, como se indica en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

Tensión →	12,87 MPa	
Temperatura →	1100 °C	
Aleación	t_R (h)	% de f_{MX} (1100 °C)
1	229	0,47
	100	
2	36	0
3	274	0,44
4	111	0,16
5	281	0,32
Referencia	299	0,31

Los valores de la fracción molar f^{MX} de carbonitruros secundarios de tipo MX, calculados a partir de los porcentajes en masa de los compuestos de cada aleación según la relación R1 mencionada anteriormente, también se enumeran en la Tabla 2. Para la aleación de ref., se obtuvo un tiempo de ruptura t_R de 299 horas.

Se puede observar que las aleaciones 1, 3, 4 y 5, que tienen una fracción molar f^{MX} mayor que el criterio estipulado en la presente invención del 0,1 % (relación R2), presentan mejor comportamiento de fluencia que la aleación 2 (tiempo de ruptura t_R de 36 horas), para la que la fracción molar f^{MX} es inferior al 0,1 %. Sin embargo, la aleación 4 presenta una menor resistencia a la fluencia (tiempo de ruptura T_R de 111 horas), lo que se explica por el hecho de que el valor de f^{MX} es bajo incluso si es mayor que el 0,1.

Además, la aleación 5 según la invención tiene una resistencia a la fluencia (tiempo de ruptura t_R de 281 horas) que es mayor que la de las aleaciones 1 a 4 y está muy cerca de la resistencia a la fluencia objetivo de la aleación de ref.

La tabla 3 (a continuación) muestra otras pruebas de fluencia realizadas a 1100 °C o 950 °C, para diferentes tensiones aplicadas, que confirman que la aleación 5 presenta una buena resistencia a la fluencia, generalmente equivalente al objetivo de la aleación de referencia ref., y que la aleación 2 presenta una baja resistencia a la fluencia.

[Tabla 3]

Tensión →	8,93 MPa	12,87 MPa	13,5 MPa	27,42 MPa
Temperatura →	1100 °C	1100 °C	1100 °C	950 °C
Aleación n.º	t_R (h)			
2	166	36	22	205
5	731	281	266	1647

Tensión ->	8,93 MPa	12,87 MPa	13,5 MPa	27,42 MPa
Temperatura ->	1100 °C	1100 °C	1100 °C	950 °C
Aleación n.º	t_R (h)			
Referencia	1801	299	232	991

Los valores de ductilidad, en estado de fundición en bruto y después del envejecimiento a 900 °C y 1100 °C durante diferentes duraciones, de las aleaciones 3, 4, 5 y ref. se determinaron mediante una prueba de tracción y se enumeran en la Tabla 4 (a continuación).

[Tabla 4]

	Alargamiento (%)			
Envejecimiento	Aleación 3	Aleación 4	Aleación 5	Aleación de ref.
Fundición en bruto	11,2	9,6	11,4	10,2
250 h a 900 °C	1,6	4,8	5,2	3,8
500 h a 900 °C	0,28	1,14	1,2	1,5
100 h a 1100 °C	5,6	11,6	11,9	9,2
250 h a 1100 °C	6	14,8	13,5	12

La pérdida significativa de ductilidad después del envejecimiento observada en la aleación 3 se relaciona con su excesivamente alto contenido de silicio. Este contenido de silicio, después del recocido, resulta en un aumento de la fracción molar de la fase G rica en silicio y niobio en la aleación. La aleación 4 presenta un buen rendimiento en términos de ductilidad después del envejecimiento, pero no tiene el nivel de rendimiento requerido en términos de resistencia a la oxidación cíclica (no mejor que la aleación de ref.) y a la fluencia, como se indicó anteriormente.

La aleación 5, según la presente invención, conserva un buen nivel de ductilidad después del envejecimiento, comparable al nivel objetivo obtenido en la aleación de referencia.

Para presentar una excelente resistencia al medio ambiente (corrosión, carburación, coquización), mientras que demuestra buenas propiedades en términos de oxidación cíclica, fluencia y ductilidad después del envejecimiento, a una temperatura de operación entre 900 °C y 1150 °C, la aleación austenítica con un alto contenido de cromo según la invención comprende, por lo tanto, los compuestos Ni, Cr, Fe, C, Si, Ti, Nb, Mn y un elemento(s) reactivo(s), según los porcentajes en masa dentro de los rangos indicados, y comprende además una fracción molar de carbonitruros secundarios de tipo MX ricos en Nb y/o Ti superior al 0,1 %, después de que se ha aplicado la temperatura de operación a los mismos.

La invención también se refiere a un método para diseñar una aleación austenítica con un alto contenido de cromo (por lo tanto, resistente al medio ambiente) prevista para utilizarse a una temperatura de operación entre 900 °C y 1150 °C, y que tiene una excelente resistencia a la fluencia, a la oxidación cíclica y un buen nivel de ductilidad después del envejecimiento.

El método de diseño se aplica a una aleación que comprende los siguientes compuestos, siendo su cantidad en la aleación expresada como un porcentaje en masa:

- cromo entre el 40 % y el 45 %,
- hierro entre el 10 % y el 14 %,
- carbono entre el 0,4 % y el 0,6 %,
- titanio entre el 0,05 % y el 0,2 %,
- niobio entre el 0,5 % y el 1,5 %,
- al menos un elemento reactivo, seleccionado de tierras raras o hafnio, entre el 0,002 % y el 0,1 %,
- silicio entre el 0 % y el 1 %,
- manganeso entre el 0 % y el 0,5 %,
- níquel para equilibrar los compuestos de aleación;

El método de diseño comprende seleccionar los porcentajes en masa x_{Si} , x_{Cr} , x_{Fe} , x_{Ti} , x_{Nb} , x_C , x_{Mn} , respectivamente del Si, Cr, Fe, Ti, Nb, C y Mn en la aleación, de modo que la aleación tenga al menos un 0,1 % (en porcentaje molar) de carbonitruros secundarios de tipo MX ricos en Nb y/o Ti, después de que se ha aplicado la temperatura T_s de operación a la misma durante unas pocas horas.

En particular, los porcentajes en masa mencionados anteriormente se seleccionan para estar según la relación (R2) a continuación:

(R2)

$$\begin{aligned}
 &1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
 &\quad - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} \\
 &\quad - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 \\
 &\quad - 1,1578 \times x_{Ti}^3 + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
 &\quad + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
 &\quad + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 \\
 &\quad - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C \\
 &\quad - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \\
 &\quad \geq 0,1\%
 \end{aligned}$$

El cumplimiento de la relación (R2) asegura que la fracción molar f^{MX} de carbonitruros secundarios de tipo MX se formará a la temperatura de operación, garantizando, por lo tanto, una buena resistencia a la fluencia para la aleación, además de sus cualidades de ductilidad y resistencia a la corrosión.

La invención también se refiere a un método para validar la compatibilidad de una aleación austenítica con un alto contenido de cromo, con una temperatura T_s de operación entre 900 °C y 1150 °C. Por aleación compatible, nos referimos a una aleación que tiene una excelente resistencia a la corrosión, oxidación cíclica y fluencia, mientras que conserva un buen nivel de ductilidad.

El método de validación comprende un paso para verificar que la fracción molar f^{MX} de carbonitruros secundarios ricos en niobio y/o titanio en la aleación es mayor que el 0,1 %, después de que se ha aplicado la temperatura de operación a dicha aleación.

Esta fracción molar puede medirse en muestras compuestas por la aleación que debe verificarse, por ejemplo, a través del análisis mediante microscopía electrónica de barrido o transmisión; o alternatively, la fracción molar f^{MX} puede verificarse en virtud de la relación R2, a partir de la composición de dicha aleación medida mediante espectrometría de chispa. Si se respeta la desigualdad para la relación R2, la aleación es compatible con el rango de temperaturas de operación de 900 °C a 1150 °C. Si no se respeta la desigualdad, la aleación se identifica como no compatible con este rango de temperaturas de operación.

Las aleaciones austeníticas según la invención pueden aplicarse en el campo de los petroquímicos (hornos de craqueo a vapor) o en cualquier otra aplicación a alta temperatura, típicamente mayor que o igual que 900 °C, combinando problemas de resistencia al medio ambiente y fluencia.

Naturalmente, la invención no se limita a las realizaciones y ejemplos descritos y es posible añadir variantes sin apartarse del alcance de la invención como es definido por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Aleación austenítica a base de níquel y con un alto contenido de cromo, prevista para utilizarse a una temperatura de operación dada entre 900 °C y 1150 °C, comprendiendo la aleación los siguientes compuestos en porcentaje en masa:

-cromo entre el 40 % y el 45 %,
 -hierro entre el 10 % y el 14 %,
 -carbono entre el 0,4 % y el 0,6 %,
 -titanio entre el 0,05 y el 0,2 %,
 -niobio entre el 0,5 % y el 1,5 %,
 -al menos un elemento reactivo, seleccionado de tierras raras o hafnio, entre el 0,002 % y el 0,1 %,
 -silicio entre el 0 y el 1 %,
 -manganeso entre el 0 y el 0,5 %,
 -contenido de molibdeno o cobre inferior al 0,5 %
 -trazas de impurezas tales como fósforo, azufre, plomo, estaño, circonio o tungsteno; cuyo contenido es inferior a cien partículas por millón (ppm),
 -níquel para componer el equilibrio de los compuestos de la aleación, y teniendo la aleación una fracción molar de carbonitruros secundarios ricos en niobio y/o titanio mayor que el 0,1 %, después de que se ha aplicado la temperatura de operación a los mismos, medida utilizando un microscopio electrónico de barrido o transmisión.

2. Aleación austenítica según la reivindicación anterior, en donde los carbonitruros secundarios son del tipo MX, siendo el metal M niobio y/o titanio, en más del 80 %, o en más del 90 %, estando el elemento X compuesto de carbono y nitrógeno.

3. Aleación austenítica según la reivindicación anterior, en donde los porcentajes en masa de cromo, hierro, carbono, titanio, niobio, silicio y manganeso están según la siguiente relación (R2):

$$\begin{aligned}
 &1.4022 - 1.2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1.8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5.5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
 &\quad - 8.8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5.3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
 &\quad - 1.42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4.5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
 &\quad + 4.5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1.5347 \times x_{Ti}^4 - 1.1578 \times x_{Ti}^3 \\
 &\quad + 2.6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1.3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
 &\quad + 7.9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2.06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
 &\quad + 1.9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6.6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
 &\quad + 3.0959 \times 10^{-1} \times x_{C}^4 - 5.1282 \times 10^{-1} \times x_{C}^3 + 3.1538 \times 10^{-1} \times x_{C}^2 \\
 &\quad - 8.5003 \times 10^{-2} \times x_{C} - 3.3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
 &\quad + 1.5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2.2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0.1
 \end{aligned}$$

4. Método para diseñar una aleación austenítica a base de níquel y con un alto contenido de cromo, prevista para utilizarse a una temperatura de operación dada entre 900 °C y 1150 °C, comprendiendo la aleación los siguientes compuestos en porcentaje en masa:

-cromo entre el 40 % y el 45 %,
 -hierro entre el 10 % y el 14 %,
 -carbono entre el 0,4 % y el 0,6 %,
 -titanio entre el 0,05 y el 0,2 %,
 -niobio entre el 0,5 % y el 1,5 %,
 -al menos un elemento reactivo, seleccionado de tierras raras o hafnio, entre el 0,002 % y el 0,1 %,
 -silicio entre el 0 y el 1 %,
 -manganeso entre el 0 y el 0,5 %,
 -contenido de molibdeno o cobre inferior al 0,5 %
 -trazas de impurezas tales como fósforo, azufre, plomo, estaño, circonio o tungsteno; cuyo contenido es inferior a cien partículas por millón (ppm),
 -níquel para componer el equilibrio de los compuestos de la aleación, comprendiendo el método un paso para seleccionar los porcentajes en masa de cromo (x_{Cr}), hierro (x_{Fe}), carbono (x_C), titanio (x_{Ti}), niobio (x_{Nb}), silicio (x_{Si}) y manganeso (x_{Mn}) de modo que la aleación tenga una fracción molar (f^{MX}) de carbonitruros secundarios ricos en niobio y/o titanio mayor que el 0,1 %, después de que

se ha aplicado la temperatura de operación a la misma, medida utilizando un microscopio electrónico de barrido o transmisión.

5. Método para diseñar una aleación austenítica según la reivindicación anterior, en donde la fracción molar (f^{MX}) de carbonitruros secundarios ricos en niobio y/o titanio se mide mediante microscopía electrónica de barrido o transmisión, en una muestra formada en dicha aleación después de que se ha aplicado la temperatura de operación a la misma.

6. Método para diseñar una aleación austenítica según una de las dos reivindicaciones anteriores, en donde los porcentajes en masa de cromo (x_{Cr}), hierro (x_{Fe}), carbono (x_C), titanio (x_{Ti}), niobio (x_{Nb}), silicio (x_{Si}) y manganeso (x_{Mn}) están según la siguiente relación (R2):

$$1.4022 - 1.2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1.8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5.5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^6 \\ - 8.8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5.3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\ - 1.42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4.5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\ + 4.5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1.5347 \times x_{Ti}^4 - 1.1578 \times x_{Ti}^3 \\ + 2.6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1.3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\ + 7.9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2.06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\ + 1.9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6.6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\ + 3.0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 - 5.1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3.1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 \\ - 8.5003 \times 10^{-2} \times x_C - 3.3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\ + 1.5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2.2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0.1$$

7. Método para validar una aleación austenítica a base de níquel y con un alto contenido de cromo, prevista para su utilización a una temperatura de operación dada entre 900 °C y 1150 °C, comprendiendo la aleación los siguientes compuestos en porcentaje en masa:

- cromo entre el 40 % y el 45 %,
- hierro entre el 10 % y el 14 %,
- carbono entre el 0,4 % y el 0,6 %,
- titanio entre el 0,05 y el 0,2 %,
- niobio entre el 0,5 % y el 1,5 %,
- al menos un elemento reactivo, seleccionado de tierras raras o hafnio, entre el 0,002 % y el 0,1 %,
- silicio entre el 0 y el 1 %,
- manganeso entre el 0 y el 0,5 %,
- contenido de molibdeno o cobre inferior al 0,5 %
- trazas de impurezas tales como fósforo, azufre, plomo, estaño, circonio o tungsteno; cuyo contenido es inferior a cien partículas por millón (ppm),
- níquel para componer el equilibrio de los compuestos de la aleación, comprendiendo el método de validación un paso para verificar que la fracción molar (f^{MX}) de carbonitruros secundarios ricos en niobio y/o titanio en la aleación es mayor que el 0,1 %, después de que se ha aplicado la temperatura de operación a dicha aleación, medida utilizando un microscopio electrónico de barrido o transmisión.

[Figura 1]

