



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 317 009**

51 Int. Cl.:  
**C22C 1/05** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04752551 .4**

96 Fecha de presentación : **18.05.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1641949**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

54 Título: **Cermetales de boruro avanzados resistentes a la erosión-corrosión.**

30 Prioridad: **20.05.2003 US 471993 P**  
**22.04.2004 US 829816**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2009**

73 Titular/es:  
**ExxonMobil Research and Engineering Company**  
**1545 Route 22 East, P.O. Box 900**  
**Annandale, New Jersey 08801-0900, US**

72 Inventor/es: **Bangaru, Narasimha-Rao, Venkata;**  
**Chun, ChangMin;**  
**Thirumalai, Neeraj, Srinivas;**  
**Jin, Hyun-Woo;**  
**Peterson, John, Roger;**  
**Antram, Robert, Lee;**  
**Fowler, Christopher, John y**  
**Koo, Jayoung**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 317 009 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**

Cerametales de boruro avanzados resistentes a la erosión-corrosión

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere en términos generales a cerametales, particularmente composiciones de cerametales que comprenden un boruro metálico. Estos cerametales son adecuados para aplicaciones de alta temperatura, en las cuales se requieren materiales con resistencia superior a la erosión y la corrosión.

**10 Antecedentes de la invención**

Los materiales resistentes a la erosión encuentran uso en muchas aplicaciones en las cuales las superficies están sujetas a fuerzas de erosión. Por ejemplo, las paredes y partes internas de los recipientes de procesos de refinera expuestas a fluidos agresivos que contienen partículas sólidas duras tales como partículas de catalizador en diversos ambientes químicos y de petróleo están sujetas tanto a erosión como a corrosión. La protección de estos recipientes y partes internas contra la degradación de los materiales inducida por erosión y la corrosión, especialmente a temperaturas altas es un reto tecnológico. Corrientemente se utilizan revestimientos internos refractarios para componentes que requieren protección contra la erosión y corrosión más severas tales como las paredes interiores de los ciclones internos utilizados para separar partículas sólidas de corrientes fluidas, por ejemplo, los ciclones internos en las unidades de craqueo catalítico fluido (FCCU) para separar las partículas de catalizador del fluido de proceso. La técnica anterior en materiales resistentes a la erosión está representada por refractarios de alúmina moldeables aglomerados químicamente. Estos refractarios de alúmina moldeables se aplican a las superficies que requieren protección y después de curado térmico se endurecen y se adhieren a la superficie por anclajes metálicos o refuerzos metálicos. Los mismos se unen también fácilmente a otras superficies refractarias. La composición química típica de un refractario disponible comercialmente es 80,0% de  $Al_2O_3$ , 7,2% de  $SiO_2$ , 1,0% de  $Fe_2O_3$ , 4,8% de  $MgO/CaO$ , 4,5% de  $P_2O_5$  en % en peso. La vida útil de los revestimientos interiores de refractario de la técnica anterior está limitada significativamente por la atrición mecánica excesiva del revestimiento interior debida a la colisión con partículas sólidas a velocidad alta, agrietamiento mecánico y desenchado. Por consiguiente, existe necesidad de materiales con propiedades superiores de resistencia a la erosión y la corrosión para aplicaciones de alta temperatura. Las composiciones de cerametales de la presente invención satisfacen esta necesidad.

Las composiciones cerámico-metálicas se conocen como cerametales. Los cerametales de estabilidad química adecuada diseñados convenientemente para dureza y tenacidad a la fractura elevadas pueden proporcionar una resistencia a la erosión de un orden de magnitud superior respecto a los materiales refractarios conocidos en la técnica. Los cerametales comprenden por regla general una fase cerámica y una fase aglomerante, y se producen comúnmente utilizando técnicas de pulvimetalurgia en las cuales se mezclan polvos metálicos y cerámicos, se prensan y se sinterizan a temperaturas elevadas para formar materiales compactos densos.

EP 1077270 A1 describe una familia de recubrimientos de boruros de metales de transición que tienen resistencia excelente al desgaste y la corrosión, comprendiendo los revestimientos partículas duras ultrafinas de boruros de metales de transición dispersadas en una matriz metálica, estando constituidas las partículas por aproximadamente 30 a aproximadamente 90% en volumen de recubrimiento, siendo el resto la matriz metálica. El tamaño medio de las partículas oscila desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0 micrómetros. Esta referencia no describe una distribución bimodal de tamaños de partícula con partículas más finas y más gruesas.

La presente invención incluye composiciones de cerametal nuevas y mejoradas.

La presente invención incluye también composiciones de cerametales adecuadas para uso a temperaturas altas.

Adicionalmente, la presente invención incluye un método mejorado para proteger las superficies metálicas contra la erosión y la corrosión en condiciones de alta temperatura.

Estos y otros objetos resultarán evidentes a partir de la descripción detallada que sigue.

**Sumario de la invención**

La invención incluye una composición de cerametal y un método para proteger una superficie metálica como se define en las reivindicaciones.

**Descripción detallada de la invención**

Los materiales tales como los cerámicos son fundamentalmente sólidos elásticos y no pueden deformarse plásticamente. Los mismos sufren agrietamiento y fractura cuando se someten a un esfuerzo de tracción importante tal como el inducido por un proceso de erosión debido al impacto de partículas sólidas cuando estos esfuerzos exce-

## ES 2 317 009 T3

den de la resistencia cohesiva (tenacidad a la fractura) del material cerámico. La tenacidad a la fractura incrementada es indicativa de mayor fuerza de cohesión. Durante la erosión por partículas sólidas, la fuerza de impacto de las partículas sólidas causa agrietamiento localizado, conocido como grietas hertzianas, en la superficie a lo largo de los planos sometidos al esfuerzo de tracción máximo. Con la prosecución de los impactos, estas grietas se propagan, se unen eventualmente unas con otras, y se desprenden como fragmentos pequeños de la superficie. Se ha observado que este agrietamiento hertziano y el crecimiento lateral subsiguiente de las grietas bajo el impacto de las partículas es el mecanismo de erosión primario en los materiales cerámicos. De todos los materiales cerámicos, el diboruro de titanio ( $TiB_2$ ) tiene una tenacidad excepcional a la fractura que rivaliza con la del diamante pero con mayor estabilidad química (referencia Gareth Thomas Symposium on Microstructure Design of Advanced Materials, 2002 TMS Fall Meeting, Columbus OH, titulado "Microstructure Design of Composite Materials: WC-Co Cermets and their Novel Architectures" por K.S. Ravichandran y Z. Fang, Dept of Metallurgical Eng, Univ. of Utah).

En los cerametales, el agrietamiento de la fase cerámica inicia el proceso de deterioro por erosión. Para un material erosionante y condiciones de erosión dados, los factores clave que controlan la tasa de erosión del material ( $E$ ) son dureza y tenacidad del material como se muestra en la ecuación siguiente

$$E \propto (K_{IC})^{-4/3} \cdot H^q$$

donde  $K_{IC}$  y  $H$  son la tenacidad a la fractura y la dureza del material diana y  $q$  es un número determinado experimentalmente.

Un componente de la composición ceramética representada por la fórmula  $(PQ)(RS)$  es la fase cerámica designada como  $(PQ)$ . En la fase cerámica  $(PQ)$ ,  $P$  es un metal seleccionado del grupo constituido por los elementos del Grupo IV, Grupo V, y Grupo VI de la Forma Larga de la Tabla Periódica de los Elementos, y mezclas de los mismos.  $Q$  es boruro. Así pues, la fase cerámica  $(PQ)$  en la composición ceramética de boruro es un boruro metálico. El diboruro de titanio ( $TiB_2$ ) es una fase cerámica preferida. La relación molar de  $P$  a  $Q$  en  $(PQ)$  puede variar dentro del intervalo de 3:1 a 1:6. Como ejemplos ilustrativos no limitantes, cuando  $P = Ti$ ,  $(PQ)$  puede ser  $TiB_2$ , en donde  $P:Q$  es 1:2. Cuando  $P = Cr$ , entonces  $(PQ)$  puede ser  $Cr_2B$ , en donde  $P:Q$  es 2:1. La fase cerámica imparte dureza al cerametal de boruro y resistencia a la erosión a temperaturas hasta  $850^\circ C$ . El tamaño de partícula de la fase cerámica está comprendido en el intervalo de 0,1 a 3000 micrómetros de diámetro. Preferiblemente, el tamaño de la partícula cerámica está comprendido en el intervalo de 0,1 a 1000 micrómetros de diámetro. Las partículas cerámicas dispersadas pueden ser de cualquier forma. Algunos ejemplos no limitantes incluyen forma esférica, elipsoidal, poliédrica, esférica distorsionada, elipsoidal distorsionada y poliédrica distorsionada. Por diámetro de tamaño de partícula se entiende la medida del eje más largo de la partícula conformada de 3 dimensiones. Métodos de microscopía tales como la microscopía óptica (OM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) pueden utilizarse para determinar los tamaños de partícula. En otra realización de esta invención, la fase cerámica  $(PQ)$  se encuentra en la forma de laminillas con una relación de dimensiones dada (es decir, la relación de longitud a espesor de la laminilla). La relación longitud:espesor puede variar dentro del intervalo de 5:1 a 20:1. La microestructura de las laminillas imparte propiedades mecánicas superiores por la transferencia eficiente de la carga desde la fase de aglomerante  $(RS)$  a la fase cerámica  $(PQ)$  durante los procesos de erosión.

Otro componente de la composición ceramética de boruro representada por la fórmula  $(PQ)(RS)$  es la fase aglomerante designada como  $(RS)$ . En la fase aglomerante  $(RS)$ ,  $R$  es el metal base seleccionado del grupo constituido por Fe, Ni, Co, Mn, y mezclas de los mismos. En la fase aglomerante, el elemento de aleación  $S$  está constituido esencialmente por al menos un elemento seleccionado de Cr, Al, Si e Y. El elemento de aleación de la fase aglomerante,  $S$ , puede comprender adicionalmente al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo y W. Los metales Cr y Al proporcionan resistencia mejorada a la corrosión y la erosión en el intervalo de temperatura de  $25^\circ C$  a  $850^\circ C$ . Los elementos seleccionados del grupo constituido por Y, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W proporcionan resistencia mejorada a la corrosión en combinación con Cr y/o Al. Los elementos formadores de óxidos fuertes tales como Y, Al, Si y Cr tienden a capturar oxígeno residual del proceso de pulvimetalurgia y a formar partículas de óxido en el interior del cerametal. En la composición de cerametal de boruro,  $(RS)$  está comprendido en el intervalo de 5 a 70% en volumen basado en el volumen del cerametal. Preferiblemente,  $(RS)$  está comprendido en el intervalo de 5 a 45% en volumen. Más preferiblemente,  $(RS)$  está comprendida en el intervalo de 10 a 30% en volumen. La relación másica de  $R$  a  $S$  puede variar dentro del intervalo de 50/50 a 90/10. En una realización preferida, el contenido combinado de cromo y aluminio en la fase aglomerante  $(RS)$  es al menos 12% en peso basado en el peso total de la fase aglomerante  $(RS)$ . En otra realización preferida, el cromo es al menos 12% en peso y el aluminio es al menos 0,01% en peso basado en el peso total de la fase aglomerante  $(RS)$ . Se prefiere utilizar un aglomerante que proporcione estabilidad microestructural a largo plazo mejorada al

## ES 2 317 009 T3

cerametal. Un ejemplo de un aglomerante de este tipo es una composición de acero inoxidable constituida por 0,1 a 3,0% en peso de Ti, adecuada especialmente para cerametales en los cuales ( $PQ$ ) es un boruro de Ti tal como  $TiB_2$ .

5 La composición de cerametal puede comprender adicionalmente boruros secundarios ( $P'Q$ ) en donde  $P'$  se selecciona del grupo constituido por elementos del Grupo IV, Grupo V y Grupo VI de la Forma Larga de la Tabla Periódica de los Elementos, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Al, Y, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo y W. Expuesto de un modo diferente, los boruros secundarios se derivan de los elementos metálicos de  $P$ ,  $R$ ,  $S$  y combinaciones de los mismos de la composición ceramética ( $PQ$ )( $RS$ ). La relación molar de  $P'$  a  $Q$  en ( $P'Q$ ) puede variar dentro del intervalo de 3:1 a 1:6. Por ejemplo, la composición ceramética puede comprender un boruro secundario ( $P'Q$ ), en donde  $P'$  es Fe y Cr, y  $Q$  es boruro. El volumen total de la fase cerámica en el cerametal de la presente invención incluye tanto ( $PQ$ ) como los boruros secundarios ( $P'Q$ ). En la composición de cerametal de boruro ( $PQ$ )+( $P'Q$ ) oscila desde 30 a 95% en volumen basado en el volumen del cerametal. Preferiblemente, desde 55 a 95% en volumen basado en el volumen del cerametal. Más preferiblemente desde 70 a 90% en volumen basado en el volumen del cerametal.

15 La composición ceramética puede comprender adicionalmente óxidos de metales seleccionados del grupo constituido por Fe, Ni, Co, Mn, Al, Cr, Y, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo y W y mezclas de los mismos. Dicho de otro modo, los óxidos se derivan de los elementos metálicos de  $R$ ,  $S$  y combinaciones de los mismos de la composición ceramética ( $PQ$ )( $RS$ ).

20 El porcentaje en volumen de fase ceramética (y los componentes ceraméticos) excluye el volumen de poros debido a porosidad. El cerametal puede caracterizarse por una porosidad comprendida en el intervalo de 0,1 a 15% en volumen. Preferiblemente, el volumen de porosidad es 0,1 a menos de 10% del volumen del cerametal. Con preferencia, los poros que comprenden la porosidad no están conectados, sino distribuidos en el cuerpo del cerametal en forma de poros discretos. El tamaño medio de poro es preferiblemente igual o menor que el tamaño medio de partícula de la fase cerámica ( $PQ$ ).

25 Un aspecto de la invención es la micro-morfología del cerametal. La fase cerámica puede estar dispersada como partículas o laminillas de forma esférica, elipsoidal, poliédrica, esférica distorsionada, elipsoidal distorsionada y poliédrica distorsionada. Al menos 50% de las partículas dispersadas es tal que la separación partícula-partícula entre las partículas cerámicas individuales de boruro es al menos aproximadamente 1 nm. La separación partícula-partícula puede determinarse por ejemplo por métodos de microscopía tales como SEM y TEM.

30 Las composiciones ceraméticas de la presente invención proporcionan propiedades mejoradas de erosión y corrosión. Las tasas de erosión se determinaron por el Test de Erosión y Atrición en Caliente (HEAT) como se describe en la sección de ejemplos de la descripción. La tasa de erosión de los cerametales de boruro de la presente invención es menor que  $0,5 \times 10^{-6}$  cc/gramo de erosionante SiC. Las tasas de corrosión se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA) como se describe en la sección de ejemplos de la descripción. La tasa de corrosión de los cerametales de boruro de la presente invención es menor que  $1 \times 10^{-10}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>·s.

35 Las composiciones de cerametal poseen tenacidad a la fractura mayor que 3 MPa·m<sup>1/2</sup>, preferiblemente mayor que 5 MPa·m<sup>1/2</sup>, y de modo más preferible mayor que 10 MPa·m<sup>1/2</sup>. La tenacidad a la fractura es la capacidad para resistir la propagación de las grietas en un material en condiciones de carga monotónica. La tenacidad a la fractura se define como el factor crítico de intensidad de estrés para el cual una grieta se propaga de manera inestable en el material. La carga en la geometría de curvatura de tres puntos con la pre-grieta en el lado de tensión de la muestra curvada se utiliza preferiblemente para medir la tenacidad a la fractura con la teoría mecánica de la fractura. La fase ( $RS$ ) del cerametal de la presente invención como se describe en los párrafos anteriores es fundamentalmente responsable de impartir este atributo.

40 Otro aspecto de la invención es la evitación de precipitados intermetálicos fragilizantes tales como la fase sigma conocida por quienes poseen una experiencia ordinaria en la técnica de la metalurgia. El cerametal de boruro de la presente invención tiene fases preferiblemente menos de 5% en volumen de tales fases fragilizantes. El cerametal de la presente invención con fases ( $PQ$ ) y ( $RS$ ) como se describe en los párrafos anteriores es responsable de impartir este atributo de evitación de las fases fragilizantes.

45 Las composiciones de cerametal se fabrican generalmente por técnicas de pulvimetalurgia tales como mezcladura, molienda, prensado, sinterización y enfriamiento, empleando como materias primas un polvo cerámico adecuado y un polvo aglomerante en la relación volumétrica requerida. Estos polvos se muelen en un molino de bolas en presencia de un líquido orgánico tal como etanol durante un tiempo suficiente para dispersar sustancialmente los polvos unos en otros. El líquido se retira y el polvo molido se seca, se introduce en una matriz y se prensa para dar un cuerpo crudo. El cuerpo crudo resultante se sinteriza luego a temperaturas superiores a 1200°C hasta 1750°C durante tiempos que oscilan entre 10 minutos y 4 horas. La porción de sinterización se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera inerte o una atmósfera reductora o a vacío. Por ejemplo, la atmósfera inerte puede ser argón y la atmósfera reductora puede ser hidrógeno. Después de ello, el cuerpo sinterizado se deja enfriar, típicamente hasta las condiciones del ambiente. El cerametal preparado de acuerdo con el proceso de la invención permite la fabricación de materiales ceraméticos a granel que exceden de 5 mm de espesor.

Una característica de los cerametales de la invención es su estabilidad microestructural a largo plazo, incluso a temperaturas elevadas, lo que los hace particularmente adecuados para uso en la protección de superficies metálicas contra la erosión a temperaturas comprendidas en el intervalo de 300°C a 850°C. Esta estabilidad permite su uso durante periodos de tiempo mayores que dos años, por ejemplo durante 2 años a 20 años. En contraste, muchos cerametales conocidos sufren transformaciones a temperaturas elevadas, lo cual da como resultado la formación de fases que tienen un efecto perjudicial sobre las propiedades del cerametal.

La estabilidad microestructural a largo plazo de la composición de cerametal de la presente invención puede determinarse por termodinámica computacional utilizando métodos de cálculo del diagrama de fases (CALPHAD) conocidos por una persona con experiencia ordinaria en la técnica de los métodos de cálculo termodinámicos computacionales. Estos cálculos pueden confirmar que las diversas fases cerámicas, sus cantidades, la cantidad de aglomerante y los productos químicos conducen a composiciones ceraméticas con estabilidad microestructural a largo plazo. Por ejemplo, en la composición de cerametal en la cual la fase aglomerante comprende Ti, se confirmó por métodos CALPHAD que dicha composición exhibe estabilidad microestructural a largo plazo.

La estabilidad a temperatura elevada de los cerametales de la invención hace que los mismos sean adecuados para aplicaciones en las cuales se emplean actualmente refractarios. Una lista no limitante de usos adecuados incluye revestimientos interiores para recipientes de proceso, tuberías de transferencia, ciclones, por ejemplo, ciclones de separación fluido-sólido como en el ciclón de la Unidad de Craqueo Catalítico Fluido utilizada en la industria del refino, inserciones de rejillas, buzos termométricos, cuerpos de válvulas, compuertas y guías de válvulas de corredera, regeneradores de catalizador, y análogos. Así pues, las superficies metálicas expuestas a ambientes erosionantes o corrosivos, especialmente a 300°C hasta 850°C, se protegen proporcionando a la superficie una capa de las composiciones ceraméticas de la invención. Los cerametales de la presente invención pueden fijarse a las superficies metálicas por medios mecánicos o por soldadura.

Los cerametales de la presente invención son materiales compuestos de un aglomerante metálico (*RS*) y partículas cerámicas duras (*PQ*). Las partículas cerámicas en el cerametal imparten resistencia a la erosión. En la erosión por partículas sólidas, el impacto del material erosionante impone esfuerzos complejos y altos a la diana. Cuando estas tensiones exceden de la resistencia cohesiva de la diana, se inicia la formación de grietas en la diana. La propagación de estas grietas después de los impactos subsiguientes del material erosionante conduce a pérdidas de material. Un material diana que comprende partículas de grano más grueso resistirá la iniciación de las grietas bajo los impactos del material erosionante en comparación con una diana que comprende partículas más finas. Así, para un material erosionante dado, la resistencia a la erosión de la diana puede mejorarse diseñando una diana con partículas de grano más grueso. La producción de partículas cerámicas de grano más grueso exentas de defectos y piezas compactas densas de cerametal que comprenden partículas cerámicas de grano grueso son sin embargo, exigencias sentidas desde hace mucho tiempo. Los defectos en las partículas cerámicas (tales como juntas intergranulares y microporos) y la densidad del cerametal afectan al comportamiento de erosión y la tenacidad a la fractura del cerametal. En la presente invención, se prefieren partículas cerámicas de grano grueso que exceden de 20 micrómetros, preferiblemente que exceden de 40 micrómetros y de modo aún más preferible que exceden de 60 micrómetros, pero inferiores a aproximadamente 3000 micrómetros. En la composición de cerametal de la invención, está presente una mezcla de partículas cerámicas que comprende partículas cerámicas de grano fino en el intervalo de tamaños de 0,1 a <20 micrómetros de diámetro y partículas cerámicas de grano grueso en el intervalo de tamaños de 20 a 3000 micrómetros de diámetro. Una ventaja de esta mezcla de partículas cerámicas es que la misma imparte mejor empaquetamiento de las partículas cerámicas (*PQ*) en la composición (*PQRS*). Esto facilita una densidad elevada del cuerpo crudo, que conduce a su vez a una pieza compacta ceramética densa cuando se procesa de acuerdo con el método de procesamiento arriba descrito. La distribución de las partículas cerámicas en la mezcla puede ser bimodal, trimodal o multimodal. La distribución puede ser adicionalmente gaussiana, lorentziana o asintótica. Preferiblemente, la fase cerámica (*PQ*) es TiB<sub>2</sub>.

## Ejemplos

### *Determinación del porcentaje en volumen*

El porcentaje en volumen de cada fase, componente y el volumen de poros (o porosidad) se determinaron a partir de las 2 fracciones de área bidimensionales por el método de Microscopía Electrónica de Barrido. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se condujo sobre las muestras de cerametal sinterizadas para obtener una imagen electrónica secundaria preferiblemente con mil aumentos. Para el área barrida por SEM, se obtuvo una imagen de puntos de rayos X utilizando Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDXS). Los análisis SEM y EDXS se realizaron sobre 2 áreas adyacentes de la muestra. Se determinaron luego las fracciones de área bidimensionales de cada fase utilizando el software de análisis de imágenes: EDX Imaging/Mapping Version 3.2 (EDAX Inc., Mahwah, New Jersey 07430, EE.UU.) para cada área. La media aritmética de la fracción de área se determinó a partir de las cinco medidas. El porcentaje en volumen (vol%) se determina luego multiplicando la fracción de área media por 100. Los % en volumen expresados en los ejemplos tienen una exactitud de +/-50% para cantidades de fase medidas que sean menores que 2% en volumen, y tienen una exactitud de +/-20% para cantidades de fase medidas que sean 2% en volumen o mayores.

## ES 2 317 009 T3

### *Determinación del porcentaje en peso*

El porcentaje en peso de los elementos en las fases ceraméticas se determinó por análisis estándar EDXS.

5 Se incluyen los ejemplos no limitantes siguientes para ilustrar adicionalmente la invención.

Se obtuvo polvo de diboruro de titanio de diversas fuentes. La Tabla 1 enumera el polvo de  $TiB_2$  utilizado para cerametas de boruro resistentes a la erosión/corrosión a temperatura elevada. Otros polvos de boruro tales como  $HfB_2$  y  $TaB_2$  se obtuvieron de Alfa Aesar. Las partículas se tamizan hasta tamaño inferior a la malla 325 ( $-44 \mu m$ ) (tamaño de malla definido por los tamices estándar Tyler).

TABLA 1

| Compañía             | Grado | Química (% p)  | Tamaño   |
|----------------------|-------|--|--|
| Alfa Aesar           | N/A   | N/A  | 14,0 $\mu m$ ,<br>99%-malla 325  |
| GE Advanced Ceramics | HCT30 | Ti: 67-69%, B: 29-32%, C: 0,5% max,<br>O: 0,5% max, N: 0,2% max, Fe: 0,02% max                                 | 14,0 $\mu m$ ,<br>99%-malla 325  |
| GE Advanced Ceramics | HCT40 | Ti: 67-69%, B: 29-32%, C: 0,75% max,<br>O: 0,75% max, N: 0,2% max, Fe: 0,03% max                               | 14,0 $\mu m$ ,<br>99%-malla 325  |
| H. C. Starck         | D     | Ti: Resto, B: 29,0% min, C: 0,5% max,<br>O: 1,1 % max, N: 0,5% max, Fe: 0,1 % max                              | 3-6 $\mu m$ ( $D_{50}$ )<br>9-12 $\mu m$ ( $D_{90}$ )                            |
| Japan New Metals     | NF    | Ti: Resto, B: 30,76%, C: 0,24%, O: 1,33%,<br>N: 0,64%, Fe: 0,11 %  | 1,51 $\mu m$   |
| Japan New Metals     | N     | Ti: Resto, B: 31,23%, C: 0,39%, O: 0,35%,<br>N: 0,52%, Fe: 0,15%   | 3,59 $\mu m$   |
| H. C. Starck         | S     | Ti: Resto, B: 31,2%, C: 0,4%, O: 0,1%,<br>N: 0,01%, Fe: 0,06% (Producto en desarrollo: similar al lote 50356)  | $D_{10}$ =7,68 $\mu m$ ,<br>$D_{50}$ =16,32 $\mu m$ ,<br>$D_{90}$ =26,03 $\mu m$ |
| H. C. Starck         | SLG   | Ti: Resto, B: 30,9%, C: 0,3%, O: 0,2%,<br>N: 0,2%, Fe: 0,04% (Producto en desarrollo: similar al lote 50412)   | + 53 - 180 $\mu m$   |
| H. C. Starck         | S2ELG | Ti: Resto, B: 31,2%, C: 0,9%, O: 0,04%,<br>N: 0,02%, Fe: 0,09% (Producto en desarrollo: similar al lote 50216) | + 106 - 800 $\mu m$  |

Los polvos de aleación metálica que se prepararon por el método de atomización con argón gaseoso se obtuvieron de Osprey Metals (Neath, Reino Unido). Los polvos de aleación metálica que se redujeron en tamaño por métodos convencionales de reducción de tamaño hasta un tamaño de partícula, deseablemente menor que 20  $\mu m$ , preferiblemente menor que 5  $\mu m$ , donde más del 95% de polvo aglomerante aleado se tamizó hasta un tamaño inferior a 16  $\mu m$ . Algunos polvos aleados que se prepararon por el método de atomización con argón gaseoso se obtuvieron de Praxair (Danbury, CT). Estos polvos tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 15  $\mu m$ , donde todos los polvos aglomerantes aleados se tamizaron hasta un tamaño de grano inferior a la malla 325 ( $-44 \mu m$ ). La Tabla 2 enumera el polvo aglomerante aleado utilizado para cerametas de boruro resistentes a la erosión/corrosión a temperatura alta.

# ES 2 317 009 T3

TABLA 2

| Aglomerante<br>de aleación | Composición   | Tamizado<br>inferior a              |
|----------------------------|---|-------------------------------------|
| 304SS                      | Bal Fe:18,5Cr:9,6Ni:1,4Mn:0,63Si                            | 95,9% -16 $\mu\text{m}$             |
| 347SS                      | Bal Fe:18,1Cr:10,5Ni:0,97Nb:0,95Mn:0,75Si                   | 95,0% -16 $\mu\text{m}$             |
| FeCr                       | Bal Fe:26,0Cr   | -150 + 325 mallas                   |
| FeCrAlY                    | Bal Fe:19,9Cr:5,3Al:0,64Y                                   | 95,1% -16 $\mu\text{m}$             |
| Haynes® 556                | Bal Fe:20,7Cr:20,3Ni:18,5Co:2,7Mo:2,5W:0,99Mn:0,43Si:0,40Ta | 96,2% -16 $\mu\text{m}$             |
| Haynes® 188                | Bal Co:22,4Ni:21,4Cr:14,1W:2,1Fe:1,0Mn:0,46Si               | 95,6% -16 $\mu\text{m}$             |
| FeNiCrAlMn                 | Bal Fe:21,7Ni:21,1Cr:5,8Al:3,0Mr:0,87Si                     | 95,8% -16 $\mu\text{m}$             |
| Inconel 718                | Bal Ni:19Cr:18Fe: 5,1 Nb/Ta:3,1 Mo: 1,0Ti                   | 100% -malla 325 (44 $\mu\text{m}$ ) |
| Inconel 625                | Bal Ni:21,5Cr:9Mo:3,7Nb/Ta                                  | 100% -malla 325 (44 $\mu\text{m}$ ) |
| Tribaloy 700               | Bal Ni:32,5Mo:15,5Cr:3,5Si                                  | 100% -malla 325 (44 $\mu\text{m}$ ) |
| NiCr                       | 80Ni:20Cr   | -150 + 325 mallas                   |
| NiCrSi                     | Bal Ni:20,1Cr:2,0Si:0,4Mn:0,09Fe                            | 95,0% -16 $\mu\text{m}$             |
| NiCrAlTi                   | Bal Ni:15,1Cr:3,7Al:1,3Ti                                   | 95,4% -16 $\mu\text{m}$             |
| M321SS                     | Bal Fe: 17,2Cr:11,0Ni:2,5Ti:1,7Mn:0,84Si:0,02C              | 95,3% -16 $\mu\text{m}$             |
| 304SS+0,2Ti                | Bal Fe:19,3Cr:9,7Ni:0,2Ti:1,7Mn:0,82Si:0,017C               | 95,1% -16 $\mu\text{m}$             |

En la Tabla 2, “Bal” significa “como resto”. La aleación HAYIVES® 556™ (Haynes International, Inc., Kokomo, IN) es UNS No. R30556 y la aleación HAYNES® 188 es UNS No. R30188. INCONEL 625™ (Inco Ltd., Inco Alloys/Special Metals, Toronto, Ontario, Canadá) es UNS N06625 y INCONEL 718™ es UNS N07718. TRIBALOY 700™ (E.I. Du Pont De Nemours & Co., DE) puede obtenerse de Deloro Stellite Company Inc., Goshen, IN.

## Ejemplo 1

70% en volumen de polvo de  $\text{TiB}_2$  de diámetro medio 14,0  $\mu\text{m}$  (pureza 99,5%, de Alfa Aesar, 99% pasado a través de la malla -325) y 30% en volumen de polvo 304SS de diámetro medio 6,7  $\mu\text{m}$  (Osprey Metals, tamizado en un 95,9% inferior a -16  $\mu\text{m}$ ) se dispersaron con etanol en un frasco de molienda de HDPE. Los polvos dispersados en etanol se mezclaron durante 24 horas con bolas de óxido de circonio endurecidas con óxido de itrio (10 mm de diámetro, de Tosoh Ceramics) en un molino de bolas a 100 rpm. El etanol se retiró de los polvos mixtos por calentamiento a 130°C durante 24 horas en un horno de vacío. El polvo seco se compactó en una matriz de 40 mm de diámetro en una prensa hidráulica uniaxial (prensa X automática SPEX 3630) a 5.000 psi (351,5 kg/cm<sup>2</sup>). El pélet de disco crudo resultante se calentó rápidamente hasta 400°C a 25°C/min en argón y se mantuvo durante 30 min para eliminación del disolvente residual. El disco se calentó luego a 1500°C a 15°C/min en argón y se mantuvo a 1500°C durante 2 horas. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de 100°C a -15°C/min.

El cerametal resultante comprendía:

- i) 69% en volumen de  $\text{TiB}_2$  con un tamaño medio de grano de 7  $\mu\text{m}$
- ii) 4% en volumen de boruro secundario  $\text{M}_2\text{B}$  con tamaño medio de grano de 2  $\mu\text{m}$ , donde M = 54Cr:43Fe:3Ti en % en peso
- iii) 27% en volumen de aglomerante de aleación empobrecido en Cr (73Fe:10Ni:14Cr:3Ti en % en peso).

## ES 2 317 009 T3

### Ejemplo 2

Se utilizaron 75% en volumen de polvo de  $\text{TiB}_2$  de diámetro medio  $14,0 \mu\text{m}$  (99,5% de pureza, de Alfa Aesar, 99% pasado a través de la malla -325) y 25% en volumen de polvo 304SS de diámetro medio  $6,7 \mu\text{m}$  (Osprey Metals, 95,9% tamizado inferior a  $-16 \mu\text{m}$ ) para producir el disco de cerametal que se describe en el Ejemplo 1. El disco de cerametal se calentó luego a  $1700^\circ\text{C}$  a  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  en argón y se mantuvo a  $1700^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de  $100^\circ\text{C}$  a  $-15^\circ\text{C}/\text{min}$ .

El cerametal resultante comprendía:

10

- i) 74% en volumen de  $\text{TiB}_2$  con tamaño medio de grano de  $7 \mu\text{m}$
- ii) 3% en volumen de boruro secundario  $\text{M}_2\text{B}$  con tamaño medio de grano de  $2 \mu\text{m}$
- 15 iii) 23% en volumen de aglomerante de aleación empobrecido en Cr.

La fase de boruro secundario de tipo  $\text{M}_2\text{B}$  rica en Cr se encuentra en la fase de aglomerante. Por rica en M, por ejemplo rica en Cr, se entiende que el metal M tiene una proporción mayor que los otros metales constituyentes que comprenden M. El elemento metálico (M) de la fase de boruro secundario  $\text{M}_2\text{B}$  está constituido por 54Cr:43Fe:3Ti en % en peso. La composición química de la fase aglomerante es 71Fe:11Ni:15Cr:3Ti en % en peso, en donde Cr está empobrecido debido a la precipitación de boruro secundario de tipo  $\text{M}_2\text{B}$  rico en Cr, y Ti está enriquecido debido a la disolución de partículas cerámicas de  $\text{TiB}_2$  en el aglomerante y distribución subsiguiente en boruros secundarios  $\text{M}_2\text{B}$ .

25

### Ejemplo 3

Se utilizaron 70% en volumen de polvo de  $\text{TiB}_2$  de diámetro medio  $14,0 \mu\text{m}$  (99,5% de pureza, de Alfa Aesar, 99% pasado a través de la malla -325) y 30% en volumen de polvo 304SS de  $6,7 \mu\text{m}$  de diámetro medio (Osprey Metals, 95,5% tamizado inferior a  $-16 \mu\text{m}$ ) para producir el disco de cerametal que se describe en el Ejemplo 1. El disco de cerametal se calentó luego a  $1500^\circ\text{C}$  a  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  en argón y se mantuvo durante 2 horas. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de  $100^\circ\text{C}$  a  $-15^\circ\text{C}/\text{min}$ . El disco pre-sinterizado se prensó isostáticamente en caliente a  $1600^\circ\text{C}$  y 30 kpsi (206 MPa) a  $12^\circ\text{C}/\text{min}$  en argón y se mantuvo a  $1600^\circ\text{C}$  y 30 kpsi (206 MPa) durante 1 hora. Subsiguientemente, se enfrió el mismo a  $1200^\circ\text{C}$  a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  y se mantuvo a  $1200^\circ\text{C}$  durante 4 horas. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de  $100^\circ\text{C}$  a  $-30^\circ\text{C}/\text{min}$ .

35

El cerametal resultante comprendía:

40

- i) 69% en volumen de  $\text{TiB}_2$  con tamaño medio de grano de  $7 \mu\text{m}$
- ii) 4% en volumen de boruro secundario  $\text{M}_2\text{B}$  con tamaño medio de grano de  $2 \mu\text{m}$ , donde  $\text{M} = 55\text{Cr}:42\text{Fe}:3\text{Ti}$  en % en peso
- 45 iii) 27% en volumen de aglomerante de aleación empobrecido en Cr (74Fe:12Ni:12Cr:2Ti en % en peso).

45

### Ejemplo 4

Se utilizaron 75% en volumen de polvo de  $\text{TiB}_2$  de  $14,0 \mu\text{m}$  de diámetro medio (99,5% de pureza, de Alfa Aesar, 99% pasado en un 99% a través de la malla -325) y 25% en volumen de polvo de aleación Haynes® 556 de  $6,7 \mu\text{m}$  de diámetro medio (Osprey Metals, 96,2% tamizado inferior a  $-16 \mu\text{m}$ ) para producir el disco de cerametal que se describe en el Ejemplo 1. El disco de cerametal se calentó luego a  $1700^\circ\text{C}$  a  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  en argón y se mantuvo a  $1700^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de  $100^\circ\text{C}$  a  $-15^\circ\text{C}/\text{min}$ .

55

El cerametal resultante comprendía:

60

- i) 74% en volumen de  $\text{TiB}_2$  con tamaño medio de grano de  $7 \mu\text{m}$
- ii) 2% en volumen de boruro secundario  $\text{M}_2\text{B}$  con tamaño medio de grano de  $2 \mu\text{m}$ , donde  $\text{M} = 68\text{Cr}:23\text{Fe}:6\text{Co}:2\text{Ti}:1\text{Ni}$  en % en peso
- iii) 1% en volumen de boruro secundario  $\text{M}_2\text{B}$  con tamaño medio de grano de  $2 \mu\text{m}$ , donde  $\text{M} = \text{CrMoTiFeCoNi}$
- 65 iv) 23% en volumen de aglomerante de aleación empobrecido en Cr (40Fe:22Ni:19Co:16Cr:3Ti en % en peso).

65

## ES 2 317 009 T3

### Ejemplo 5

Se utilizaron 80% en volumen de polvo de  $TiB_2$  de  $14\ \mu m$  de diámetro medio (99,5% de pureza, de Alfa Aesar, pasado en un 99% a través de la malla -325) y 20% en volumen de polvo de aleación FeCr (99,5% de pureza, de Alfa Aesar, pasado a través de la malla -150 y retenido a través de la malla +325) para producir el disco de cerametal que se describe en el Ejemplo 1. El disco de cerametal se calentó luego a  $1700^\circ C$  a  $15^\circ C/min$  en argón y se mantuvo a  $1700^\circ C$  durante 30 minutos. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de  $100^\circ C$  a  $-15^\circ C/min$ .

El cerametal resultante comprendía:

- i) 79% en volumen de  $TiB_2$  con tamaño medio de grano de  $7\ \mu m$
- ii) 7% en volumen de boruro secundario  $M_2B$  con tamaño medio de grano de  $2\ \mu m$ , donde  $M = 56Cr:41Fe:3Ti$  en % en peso
- iii) 14% en volumen de aglomerante de aleación empobrecido en Cr (82Fe:16Cr:2Ti en % en peso).

### Ejemplo 6

Se utilizaron 80% en volumen de polvo de  $TiB_2$  de  $14,0\ \mu m$  de diámetro medio (99,5% de pureza, de Alfa Aesar, pasado en un 99% a través de la malla -325) y 20% en volumen de polvo de aleación FeCrAlY (Osprey Metals, 95,1% tamizado inferior a  $-16\ \mu m$ ) para producir el disco de cerametal que se describe en el Ejemplo 1. El disco de cerametal se calentó luego a  $1500^\circ C$  a  $15^\circ C/min$  en argón y se mantuvo a  $1500^\circ C$  durante 2 horas. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de  $100^\circ C$  a  $-15^\circ C/min$ .

El cerametal resultante comprendía:

- i) 79% en volumen de  $TiB_2$  con tamaño medio de grano de  $7\ \mu m$
- ii) 4% en volumen de boruro secundario  $M_2B$  con tamaño medio de grano de  $2\ \mu m$ , donde  $M = 53Cr:45Fe:2Ti$  en % en peso
- iii) 1% en volumen de partículas de óxido de Al-Y
- iv) 16% en volumen de aglomerante de aleación empobrecido en Cr (78Fe:17Cr:3Al:2Ti en % en peso).

La fase de boruro de tipo  $M_2B$  rica en Cr y la fase de óxidos Y/Al se encuentran en la fase de aglomerante. Los dispersoides finos de óxido Y/Al varían en tamaño desde 5 a 80 nm. Dado que Al e Y son elementos formadores de óxidos fuertes, estos elementos pueden capturar oxígeno residual del proceso de pulvimetalurgia para formar dispersoides de óxidos.

### Ejemplo 7

Cada uno de los cerametales de los Ejemplos 1 a 6 se sometió a un test de erosión y atrición en caliente (HEAT). El procedimiento empleado fue como sigue:

- 1) Se pesó un disco espécimen de cerametal de aproximadamente 35 mm de diámetro y aproximadamente 5 mm de espesor.
- 2) El centro de un lado del disco se sometió luego a 1200 g/min de partículas de SiC (grano 220, Carburo de Silicio Negro de Grano #1, UK Abrasives, Northbrook, IL) arrastradas por aire caliente que salía de un tubo con un diámetro de 0,5 pulgadas (1,27 cm) que terminaba a 1 pulgada (2,54 cm) de la diana en el ángulo de  $45^\circ$ . La velocidad del SiC era 45,7 m/s.
- 3) Se condujo el paso (2) durante 7 horas a  $732^\circ C$ .
- 4) Después de 7 horas, se dejó enfriar el espécimen a la temperatura ambiente y se pesó para determinar la pérdida de peso.
- 5) Se determinó la erosión de un espécimen de refractario de alúmina moldeable disponible comercialmente y se utilizó como Estándar de Referencia. Se dio a la erosión del Estándar de Referencia un valor de 1 y se comparan los resultados para las muestras de cerametal en la Tabla 3 con el Estándar de Referencia. En la Tabla 3, cualquier valor mayor que 1 representa una mejora sobre el Estándar de Referencia.

# ES 2 317 009 T3

TABLA 3

| Cerametal<br>{Ejemplo}                 | Peso<br>Inicial<br>(g) | Peso<br>Final<br>(g) | Pérdida<br>de peso<br>(g) | Densidad<br>aparente<br>(g/cc) | Erosionante<br>(g) | Erosión<br>(cc/g) | Mejora<br>[(Erosión<br>normalizada) <sup>-1</sup> ] |
|--|------------------------|----------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------|---|
| TiB <sub>2</sub> -30<br>304SS<br>{1}   | 15,7063                | 15,2738              | 0,4325                    | 5,52                           | 5,22E+5            | 1,5010E-7         | 7,0   |
| TiB <sub>2</sub> -25<br>304SS<br>{2}   | 19,8189                | 19,3739              | 0,4450                    | 5,37                           | 5,04E+5            | 1,6442E-7         | 6,4   |
| TiB <sub>2</sub> -30<br>304SS<br>{3}   | 18,8522                | 18,5629              | 0,2893                    | 5,52                           | 5,04E+5            | 1,0399E-7         | 10,1  |
| TiB <sub>2</sub> -25<br>7H556<br>{4}   | 19,4296                | 18,4904              | 0,9392                    | 5,28                           | 5,04E+5            | 3,5293E-7         | 3,0   |
| TiB <sub>2</sub> -20<br>FeCr<br>{5}    | 20,4712                | 20,1596              | 0,3116                    | 5,11                           | 5,04E+5            | 1,2099E-7         | 8,7   |
| TiB <sub>2</sub> -20<br>FeCrAlY<br>{6} | 14,9274                | 14,8027              | 0,1247                    | 4,90                           | 5,04E+5            | 5,0494E-8         | 17,4  |

## Ejemplo 8

Se sometió cada uno de los cerametales de los Ejemplos 1 a 6 a un test de oxidación. El procedimiento empleado fue como sigue:

- 1) un espécimen cuadrado de cerametal de aproximadamente 10 mm de lado y aproximadamente 1 mm de espesor se pulimentó hasta acabado diamante de grano 600 y se limpió en acetona.
- 2) Se expuso luego el espécimen a 100 cc/min de aire a 800°C en el analizador termogravimétrico (TGA).
- 3) Se condujo el paso (2) durante 65 horas a 800°C.
- 4) Después de 65 horas, se dejó enfriar el espécimen a la temperatura ambiente.
- 5) Se determinó el espesor de la capa de óxido por examen microscópico de la sección transversal de la superficie de corrosión en un SEM.
- 6) En la Tabla 4, cualquier valor inferior a 150 μm representa una resistencia a la corrosión aceptable.

TABLA 4

| Cerametal {Ejemplo}              | Grosor de la capa de óxido (μm) |
|----------------------------------|---------------------------------|
| TiB <sub>2</sub> -30 304SS {1}   | 17                              |
| TiB <sub>2</sub> -25 304SS {2}   | 20                              |
| TiB <sub>2</sub> -30 304SS {3}   | 17                              |
| TiB <sub>2</sub> -25 H556 {4}    | 14                              |
| TiB <sub>2</sub> -20 FeCr {5}    | 15                              |
| TiB <sub>2</sub> -20 FeCrAlY {6} | 15                              |

## ES 2 317 009 T3

Después de oxidación a 800°C durante 65 horas al aire, se desarrolló una capa de óxido externa de aproximadamente 3 mm de espesor y una zona de óxido interna de aproximadamente 11 mm de espesor. La capa de óxido externa comprende dos capas; una capa externa fundamentalmente de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo y una capa interna fundamentalmente de TiO<sub>2</sub> cristalino. La zona de óxido interna tiene rebordes de óxido mixtos ricos en Cr formados alrededor de granos de TiB<sub>2</sub>. El reborde de óxido mixto rico en Cr está compuesto adicionalmente por Cr, Ti y Fe, lo que proporciona la resistencia a la corrosión requerida.

### Ejemplo 9

Se utilizaron 70% en volumen de polvo de HfB<sub>2</sub> de 14,0 μm de diámetro medio (99,5% de pureza, de Alfa Aesar, pasado en un 99% a través de la malla -325) y 30% en volumen de polvo de aleación Haynes® 556 de 6,7 μm de diámetro medio (Osprey Metals, 96,2% tamizado inferior a -16 μm) para producir el disco de cerametal que se describe en el Ejemplo 1. Se calentó luego el disco de cerametal a 1700°C a 15°C/min en hidrógeno y se mantuvo a 1700°C durante 2 horas. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de 100°C a -15°C/min.

El cerametal resultante comprendía:

- i) 69% en volumen de HfB<sub>2</sub> con tamaño medio de grano de 7 μm
- ii) 2% en volumen de boruro secundario M<sub>2</sub>B con tamaño medio de grano de 2 μm, donde M = CrFeCoHfNi
- iii) 1% en volumen de boruro secundario M<sub>2</sub>B con tamaño medio de grano de 2 μm, donde M = CrMoHfFeCoNi
- iv) 28% en volumen de aglomerante de aleación empobrecido en Cr.

### Ejemplo 10

Se utilizaron 70% en volumen de polvo de TiB<sub>2</sub> de 1,5 μm de diámetro medio (grado NF de Japan New Metals Company) y 30% en volumen de polvo 304SS de 6,7 μm de diámetro medio (Osprey Metals, 95,9% tamizado inferior a -16 μm) para producir el disco de cerametal que se describe en el Ejemplo 1. El disco de cerametal se calentó luego a 1700°C a 15°C/min en hidrógeno y se mantuvo a 1700°C durante 2 horas. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de 100°C a -15°C/min.

El cerametal resultante comprendía:

- i) 67% en volumen de TiB<sub>2</sub> con tamaño medio de grano de 1,5 μm
- ii) 9% en volumen de boruro secundario M<sub>2</sub>B con tamaño medio de grano de 2 μm, donde M = 46Cr:51Fe:3Ti en % en peso.
- iii) 24% en volumen de aglomerante de aleación empobrecido en Cr (75Fe:14Ni:7Cr:4Ti en % en peso).

### Ejemplo 11

Se utilizaron 70% en volumen de polvo de TiB<sub>2</sub> de 3,6 μm de diámetro medio (grado D de H.C. Stark Company) y 30% en volumen de polvo 304SS de 6,7 μm de diámetro medio (Osprey Metals, 95,9% tamizado inferior a -16 μm) para producir el disco de cerametal que se describe en el Ejemplo 1. El disco de cerametal se calentó luego a 1700°C a 15°C/min en hidrógeno y se mantuvo a 1700°C durante 2 horas. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de 100°C a -15°C/min.

El cerametal resultante comprendía:

- i) 69% en volumen de TiB<sub>2</sub> con tamaño medio de grano de 3,5 μm
- ii) 6% en volumen de boruro secundario M<sub>2</sub>B con tamaño medio de grano de 2 μm, donde M = 50Cr:47Fe:3Ti en % en peso.
- iii) 25% en volumen de aglomerante de aleación empobrecido en Cr (75Fe:12Ni:10Cr:3Ti en % en peso).

## ES 2 317 009 T3

### Ejemplo 12

Se utilizaron 76% en volumen de mezcla de polvos  $TiB_2$  (H.C. Starck's: 32 gramos de grado S y 32 gramos de grado S2ELG) y 24% en volumen de polvo M321SS de  $6,7 \mu m$  de diámetro medio (Osprey Metals, 95,3% tamizado inferior a  $-16 \mu m$ , 36 gramos de polvo) para producir el disco de cerametal que se describe en el Ejemplo 1. El polvo de  $TiB_2$  exhibe una distribución bimodal de partículas en el intervalo de tamaños de 3 a  $60 \mu m$  y 61 a  $800 \mu m$ . El aglomerante M321SS proporciona estabilidad microestructural mejorada a largo plazo. El disco de cerametal se calentó luego a  $1700^\circ C$  a  $5^\circ C/min$  en argón y se mantuvo a  $1700^\circ C$  durante 3 horas. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de  $100^\circ C$  a  $-15^\circ C/min$ .

El cerametal resultante comprendía:

- i) 79% en volumen de  $TiB_2$  con tamaños comprendidos entre 5 y  $700 \mu m$ .
- ii) 5% en volumen de boruro secundario  $M_2B$  con un tamaño medio de grano de  $10 \mu m$ , donde  $M = 54Cr:43Fe:3Ti$  en % en peso.
- iii) 16% en volumen de aglomerante de aleación empobrecido en Cr ( $73Fe:10Ni:14Cr:3Ti$  en % en peso).

### Ejemplo 13

Se utilizaron 66% en volumen de mezcla de polvo de  $TiB_2$  (H.C. Starck's: 26 gramos de grado S y 26 gramos de grado S2ELG) y 34% en volumen de polvo 304SS de  $6,7 \mu m$  de diámetro medio + polvo 0,2 Ti (Osprey Metals, 95,1% tamizado inferior a  $-16 \mu m$ , 48 gramos de polvo) para producir el disco de cerametal que se describe en el Ejemplo 1. El polvo de  $TiB_2$  exhibe una distribución bimodal de partículas en el intervalo de tamaños de 3 a  $60 \mu m$  y 61 a  $800 \mu m$ . El aglomerante de 304SS + 0,2Ti proporciona estabilidad microestructural mejorada a largo plazo. El disco de cerametal se calentó luego a  $1600^\circ C$  a  $5^\circ C/min$  en argón y se mantuvo a  $1600^\circ C$  durante 3 horas. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de  $100^\circ C$  a  $-15^\circ C/min$ .

El cerametal resultante comprendía:

- i) 63% en volumen de  $TiB_2$  con tamaños comprendidos entre 5 y  $700 \mu m$
- ii) 7% en volumen de boruro secundario  $M_2B$  con tamaño medio de grano de  $10 \mu m$ , donde  $M = 47Cr:50Fe:3Ti$  en % en peso
- iii) 30% en volumen de aglomerante de aleación empobrecido en Cr ( $74Fe:11Ni:12Cr:3Ti$  en % en peso).

La fase de boruro secundario de tipo  $M_2B$  rica en Cr se encuentra en la fase de aglomerante.

### Ejemplo 14

Se utilizaron 71% en volumen de mezcla de polvo  $TiB_2$  bimodal (H.C. Starck's: 29 gramos de grado S y 29 gramos de grado S2ELG) y 29% en volumen de polvo 304SS + 0,2Ti de  $6,7 \mu m$  de diámetro medio (Osprey Metals, 95,1% tamizado inferior a  $-16 \mu m$ , 42 gramos de polvo) para producir el disco de cerametal que se describe en el Ejemplo 1. El polvo de  $TiB_2$  exhibe una distribución bimodal de partículas en el intervalo de tamaños de 3 a  $60 \mu m$  y 61 a  $800 \mu m$ . El aglomerante 304SS + 0,2Ti proporciona estabilidad microestructural mejorada a largo plazo. El disco de cerametal se calentó luego a  $1480^\circ C$  a  $5^\circ C/min$  en argón y se mantuvo a  $1480^\circ C$  durante 3 horas. La temperatura se redujo luego hasta por debajo de  $100^\circ C$  a  $-15^\circ C/min$ .

El cerametal resultante comprendía:

- i) 67% en volumen de  $TiB_2$  con tamaños comprendidos entre 5 y  $700 \mu m$
- ii) 6% en volumen de boruro secundario  $M_2B$  con tamaño medio de grano de  $10 \mu m$ , donde  $M = 49Cr:48Fe:3Ti$  en % en peso.
- iii) 27% en volumen de aglomerante de aleación empobrecido en Cr ( $73Fe:11Ni:13Cr:3Ti$  en % en peso).

### Ejemplo 15

Cada uno de los cerametales de los Ejemplos 12 a 14 se sometieron a un test de erosión y atrición en caliente (HEAT) como se describe en el Ejemplo 7. Se asignó a la erosión del Estándar de Referencia un valor de 1 y los resultados de los especímenes de cerametal se comparan en la Tabla 5 con el Estándar de Referencia. En la Tabla 5 cualquier valor mayor que 1 representa una mejora sobre el Estándar de Referencia.

# ES 2 317 009 T3

## TABLA 5

| Cerometal<br>{Ejemplo}   | Peso<br>Inicial<br>(g) | Peso<br>Final<br>(g) | Pérdida<br>de peso<br>(g) | Densidad<br>aparente<br>(g/cc) | Erosionante<br>(g) | Erosión<br>(cc/g) | Mejora<br>[(erosión<br>normalizada) <sup>-1</sup> ] |
|--|------------------------|----------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------|---|
| Bi-modal<br>TiB <sub>2</sub> -<br>24 vol%<br>M321SS<br>{12}        | 27,5714                | 27,3178              | 0,2536                    | 5,32                           | 5,04E+5            | 9,4653E-08        | 10,73   |
| Bi-modal<br>TiB <sub>2</sub> -<br>34 vol%<br>304SS+<br>0,25Ti {13} | 26,9420                | 26,6196              | 0,3224                    | 5,49                           | 5.04E+5            | 1,1310E-07        | 9,19  |
| Bi-modal<br>TiB <sub>2</sub> -<br>29 vol%<br>304SS+<br>0,25Ti {14} | 26,3779                | 26,0881              | 0,2898                    | 5,66                           | 5,04E+5            | 1,0166E-07        | 10,23   |

# ES 2 317 009 T3

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de cerametal representada por la fórmula  $(PQ)(RS)$  que comprende: una fase cerámica  $(PQ)$  y una fase de aglomerante  $(RS)$  en donde,

$P$  es al menos un metal seleccionado del grupo constituido por elementos del Grupo IV, Grupo V y Grupo VI,

$Q$  es boruro,

$R$  se selecciona del grupo constituido por Fe, Ni, Co, Mn y mezclas de los mismos,

$S$  comprende al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por Cr, Al, Si e Y, y comprende adicionalmente Ti en el intervalo de 0,1 a 3,0% en peso basado en el peso de la fase aglomerante  $(RS)$ ,

en donde dicha fase cerámica  $(PQ)$  está dispersada en la fase aglomerante  $(RS)$  como partículas comprendidas en el intervalo de tamaños de 0,1 micrómetros a 3000 micrómetros de diámetro teniendo al menos el 50% de las partículas una separación partícula-partícula de al menos 1 mm,

en donde dichas partículas comprenden partículas de grano fino en el intervalo de tamaños de 0,1 a menos de 20 micrómetros de diámetro y partículas de grano grueso en el intervalo de tamaños de 20 a 3000 micrómetros de diámetro.

2. La composición de cerametal de la reivindicación 1, en donde la fase cerámica  $(PQ)$  varía desde 30 a 95% en peso basado en el volumen del cerametal.

3. La composición de cerametal de la reivindicación 2, en donde la relación molar de  $P:Q$  en la fase cerámica  $(PQ)$  puede variar dentro del intervalo de 3:1 a 1:6.

4. La composición de cerametal de la reivindicación 1 en donde la fase cerámica  $(PQ)$  varía desde 55 a 95% en volumen basada en el volumen del cerametal.

5. La composición de cerametal de la reivindicación 1, en donde  $S$  comprende adicionalmente al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo y W.

6. La composición de cerametal de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un boruro secundario  $(P'Q)$  en donde  $P'$  se selecciona del grupo constituido por elementos del Grupo IV, Grupo V y Grupo VI, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Al, Y, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W y mezclas de los mismos.

7. La composición de cerametal de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un óxido de un metal seleccionado del grupo constituido por Fe, Ni, Co, Mn, Al, Cr, Y, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W y mezclas de los mismos.

8. La composición de cerametal de la reivindicación 1, en donde dicha fase cerámica  $(PQ)$  está dispersada en la fase aglomerante  $(RS)$  como laminillas en las cuales la relación de dimensiones de longitud a espesor de las laminillas está comprendida en el intervalo de 5:1 a 20:1.

9. La composición de cerametal de la reivindicación 1, en donde la fase de aglomerante  $(RS)$  está comprendida en el intervalo de 5 a 70% en volumen basada en el volumen del cerametal y la reacción másica de  $R$  a  $S$  está comprendida entre 50/50 y 90/10.

10. La composición de cerametal de la reivindicación 9, en donde los pesos combinados de dichos Cr y Al son al menos 12% en peso basado en el peso de la fase aglomerante  $(RS)$ .

11. Las composiciones de cerametal de la reivindicación 1 que tienen una estabilidad microestructural a largo plazo que dura al menos 25 años cuando se exponen a temperaturas hasta 850°C.

12. La composición de cerametal de la reivindicación 1 que tiene una tenacidad a la fractura mayor que 3 MPa  $m^{1/2}$ .

13. La composición de cerametal de la reivindicación 1, que tiene una tasa de erosión menor que  $0,5 \times 10^{-6}$  cc/gramo de erosionante SiC.

14. La composición de cerametal de la reivindicación 1 que tiene una tasa de corrosión inferior a  $1 \times 10^{-10}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>·s o una capa media de óxido inferior a 150 μm de espesor cuando se somete a 100 cc/min de aire a 800°C durante al menos 65 horas.

## ES 2 317 009 T3

15. La composición de cerametal de la reivindicación 1 que tiene una tasa de erosión inferior a  $0,5 \times 10^{-6}$  cc/gramo de erosionante SiC y una tasa de corrosión inferior a  $1 \times 10^{-10}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>·s o una capa media de óxido inferior a 150 μm de espesor cuando se somete a 100 cc/min de aire a 800°C durante al menos 65 horas.

5 16. La composición de cerametal de la reivindicación 1 que tiene fases de fragilizantes inferiores a 5% en volumen basado en el volumen del cerametal.

10 17. La composición de cerametal de la reivindicación 5 que comprende adicionalmente un óxido de un metal seleccionado del grupo constituido por Fe, Ni, Co, Mn, Al, Cr, Y, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W y mezclas de los mismos.

15 18. Un método para proteger una superficie metálica sujeta a erosión a temperaturas hasta 850°C, comprendiendo el método proporcionar a la superficie metálica una composición de cerametal de acuerdo con las reivindicaciones 1-17.

19. Un método para proteger una superficie metálica sometida a erosión a temperaturas comprendidas en el intervalo de 300°C a 850°C, comprendiendo el método proporcionar a la superficie metálica una composición de cerametal de acuerdo con las reivindicaciones 1-17.

20 20. El método de la reivindicación 19, en donde dicha superficie comprende la superficie interna de un ciclón de separación fluido-sólidos.

25 21. Una composición de cerametal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 o un método para proteger una superficie metálica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en donde la composición de cerametal se encuentra en forma de un material de cerametal en masa que excede de 5 mm de espesor.

30

35

40

45

50

55

60

65