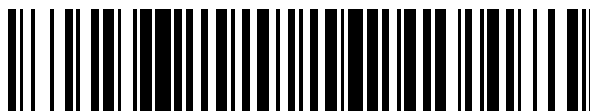


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 143**

51 Int. Cl.:

C22C 1/02 (2006.01)

C22C 19/05 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2010** **E 10762740 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013** **EP 2467505**

54 Título: **Superaleación a base de níquel y piezas hechas con esta superaleación**

30 Prioridad:

20.08.2009 FR 0955714

07.05.2010 FR 1053607

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

21.10.2013

73 Titular/es:

AUBERT&DUVAL (100.0%)

**Tour Maine Montparnasse 33 avenue du Maine
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DEVAUX, ALEXANDRE y
HERITIER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 426 143 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

Superalación a base de níquel y piezas hechas con esta superaleación.

[0001] La invención se refiere al ámbito de las superaleaciones a base de níquel, destinadas en especial a la fabricación de piezas para turbinas terrestres o aeronáuticas, por ejemplo discos de turbinas.

5 **[0002]** La mejora de las prestaciones de las turbinas requiere aleaciones con prestaciones cada vez mejores a altas temperaturas. Deben en especial ser capaces de soportar temperaturas de funcionamiento del orden de 700°C.

10 **[0003]** Con este objetivo, se han desarrollado superaleaciones que permiten garantizar altas propiedades mecánicas a estas temperaturas (resistencia a la tracción, resistencia a la fluencia y a la oxidación, resistencia a la propagación de fisuras) para las aplicaciones precitadas, manteniendo a la vez una buena estabilidad microestructural que procure una duración de vida elevada a las piezas así fabricadas.

15 **[0004]** Las aleaciones conocidas que pueden responder a estas exigencias de cargas están generalmente muy cargadas con elementos que favorecen la presencia de la fase gama' Ni₃(Al, Ti), cuya proporción es a menudo superior a 45% de la estructura. Esto hace que estas aleaciones sean de ejecución imposible con resultados satisfactorios por la vía convencional (mediante lingote) en los que a la colada de un lingote a partir de metal líquido le siguen una serie de tratamientos de conformación y de tratamientos térmicos. Estas aleaciones solamente se pueden obtener por metalurgia de polvos, con el inconveniente mayor de un coste de obtención muy elevado.

20 **[0005]** Para disminuir los costes de obtención, se han desarrollado aleaciones que permiten una realización por la vía convencional. Se trata en especial de la superaleación a base de níquel conocida bajo la denominación UDIMET 720, tal como se describe en especial en los documentos US-A-3 667 938 y US-A-4 083 734. Esta superaleación tiene típicamente la composición, descrita en porcentajes de ponderación:

- trazas ≤ Fe ≤ 0,5%;

- 12% ≤ Cr ≤ 20%;

- 13% ≤ Co ≤ 19%;

- 2% ≤ Mo ≤ 3,5%;

25 - 0,5% ≤ W ≤ 2,5%;

- 1,3% ≤ Al ≤ 3%;

- 4,75% ≤ Ti ≤ 7%;

- 0,005% ≤ C ≤ 0,045% para las versiones con bajo carbono, pudiendo la concentración de carbono ascender a 0,15% para las versiones con alto carbono;

30 - 0,005% ≤ B ≤ 0,03%;

- trazas ≤ Mn ≤ 0,75%;

- 0,01% ≤ Zr ≤ 0,08%;

siendo el resto níquel e impurezas resultantes de la elaboración.

35 **[0006]** También se ha preparado la aleación conocida bajo la denominación TMW 4 de la cual una composición posible en porcentajes de ponderación es típicamente:

- Cr = 15%;

- Co = 26,2%;

- Mo = 2,75%;

- W = 1,25%;

40 - Al = 1,9%;

- Ti = 6%;

- C = 0,015%;

- B = 0,015%;

siendo el resto níquel e impurezas resultantes de la elaboración.

[0007] Las superaleaciones del tipo UDIMET 720 o TMW4 permiten alcanzar en parte los objetivos. A altas temperaturas conservan, efectivamente, buenas propiedades mecánicas, debido a sus elevadas concentraciones en Co, y estas aleaciones se pueden obtener por la vía convencional a partir de un lingote, por lo tanto de manera menos costosa que mediante metalurgia polvos.

[0008] Sin embargo, siguen presentando un coste elevado debido, justamente, a su concentración importante en Co que está generalmente comprendida entre 12 y 27 %. Además, son difíciles de lograr por la vía del lingote convencional, debido a una reducida aptitud para el forjado debida, en especial, a una fracción por volumen de fase gama' que sigue siendo importante (aproximadamente 45%). Efectivamente, debido a la fracción por volumen de fase gama' importante, los intervalos de temperatura en los cuales es posible un forjado sin riesgo de formar grietas son estrechos, e imponen realizar recocidos en el horno frecuentes para mantener permanentemente una temperatura conveniente durante el forjado. Por otro lado, para estas aleaciones el forjado en supersolvus gama' (es decir por encima de la temperatura de solvus gama' y por lo tanto a una temperatura a la cual la fase gama' se pone en solución,) es imposible, porque habría un riesgo de aparición de grietas. Estas aleaciones solamente se pueden forjar en subsolvus (por lo tanto a una temperatura inferior al solvus gama'), lo cual conduce a unas estructuras heterogéneas que comprenden haces de fase gama' y conllevan defectos de permeabilidad durante controles no destructivos por ultrasonidos. Para estas aleaciones el procedimiento de forjado es por lo tanto delicado, difícil de controlar y costoso.

[0009] Para reducir los costes de obtención, se han desarrollado nuevas superaleaciones de níquel que permiten las aplicaciones precisadas a unas temperaturas de utilización cercanas a 700°C. Una aleación de este tipo conocida bajo la denominación « 718 PLUS», que se describe en el documento WO-A-03/097888 tiene típicamente la composición siguiente en porcentajes de ponderación:

- trazas $\leq$ Fe $\leq$ 14%;

- 12% $\leq$ Cr $\leq$ 20%;

- 5% $\leq$ Co $\leq$ 12%;

- trazas $\leq$ Mo $\leq$ 4%;

- trazas $\leq$ W $\leq$ 6%;

- 0,6% $\leq$ Al $\leq$ 2,6%;

- 0,4% $\leq$ Ti $\leq$ 1,4%;

- 4% $\leq$ Nb $\leq$ 8%;

- trazas $\leq$ C $\leq$ 0,1 %;

- 0,003% $\leq$ P $\leq$ 0,03%;

- 0,003% $\leq$ B $\leq$ 0,015%;

siendo el resto níquel e impurezas resultantes de la elaboración.

[0010] Para disminuir los costes de obtención debidos a las materias primas (elementos de aleación) utilizadas, con respecto a las aleaciones anteriores precisadas, el 718 PLUS tiene una concentración de Co menos importante. Por otro lado, para disminuir los costes de obtención debidos al tratamiento termomecánico, se ha mejorado la aptitud para el forjado de esta aleación disminuyendo considerablemente la fracción por volumen de la fase gama'. La reducción de la fracción por volumen de fase gama' se hace, sin embargo, en detrimento de las propiedades mecánicas en caliente y de las prestaciones de las piezas en general, que, de hecho, son claramente inferiores a las de las aleaciones anteriormente mencionadas.

[0011] En el ámbito de las turbinas terrestres o aeronáuticas, la utilización de la aleación 718 PLUS está por lo tanto limitada a determinadas aplicaciones cuyas exigencias en términos de sollicitaciones termo-mecánicas son menos críticas.

[0012] Por otro lado, la aleación 718 PLUS tiene una concentración elevada en Nb (comprendida entre 4 y 8 %), que es nefasta para su homogeneidad química durante la elaboración. Efectivamente, el Nb es un elemento que conduce a unas segregaciones importantes tras la solidificación. Estas segregaciones pueden conducir a la formación de defectos de elaboración (manchas blancas). Únicamente unas ventanas de velocidades de refusión estrechas y precisas durante la elaboración del lingote permiten reducir estos defectos. La elaboración de la 718

PLUS implica por lo tanto un procedimiento que es complejo y difícil de controlar. Unas concentraciones elevadas en Nb en las superaleaciones son también conocidas por ser bastante nefastas para la propagación de fisuras a alta temperatura.

5 **[0013]** El documento EP 0 803 585 A1 divulga una superaleación a base de Ni, destinada en especial a la fabricación de piezas para turbinas, por ejemplo discos de turbinas.

10 **[0014]** El objetivo de la invención es el de proponer una aleación que tenga un reducido coste de obtención, es decir con un coste en elementos de aleación menos importante que el de aleaciones del tipo de la UDIMET 720, y cuya aptitud para el forjado aumente con respecto a aleaciones del tipo de la UDIMET 720, y todo ello presentando a la vez propiedades mecánicas elevadas a altas temperaturas (700°C), es decir superiores a las de la 718 PLUS. Dicho de otro modo, se tiene como objetivo proponer una aleación cuya composición permitiría obtener un compromiso entre propiedades mecánicas en caliente elevadas y un coste de obtención aceptable para las aplicaciones precisadas. Esta aleación también debería poder obtenerse en condiciones de elaboración y de forjado no demasiado restrictivas para hacer fiable esta obtención.

15 **[0015]** A tal efecto, la invención tiene por objeto una superaleación a base de níquel de composición siguiente, estando las concentraciones de los diversos elementos expresadas en porcentajes de ponderación:

- $1,3 \% \leq \text{Al} \leq 2,8 \%$;

- trazas $\leq \text{Co} \leq 11 \%$;

- $14 \% \leq \text{Cr} \leq 17 \%$;

- trazas $\leq \text{Fe} \leq 12 \%$;

20 - $2\% \leq \text{Mo} \leq 5\%$;

- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2,5\%$;

- $2,5\% \leq \text{Ti} \leq 4,5\%$;

- $1 \% \leq \text{W} \leq 4 \%$;

- $0,0030 \% \leq \text{B} \leq 0,030 \%$;

25 - trazas $\leq \text{C} \leq 0,1 \%$;

- $0,01 \% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

estando el resto constituido por níquel e impurezas resultantes de la elaboración, y de modo que la composición satisface las ecuaciones siguientes en las cuales las concentraciones se expresan en porcentajes atómicos:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti\% at\%} + \text{Nb\% at\%} + \text{Ta\%at}) / \text{Al\% at\%} \leq 1,3$$

30

[0016] Preferentemente su composición satisface la ecuación siguiente en las cuales las concentraciones se expresan en porcentajes atómicos:

$$1 \leq (\text{Ti\% at\%} + \text{Nb\%at\%} + \text{Ta\%at}) / \text{Al\% at\%} \leq 1,3$$

35 **[0017]** Preferentemente, contiene en porcentajes de ponderación entre 3 y 12 % de Fe,

[0018] Preferentemente, su composición es, expresada en porcentajes de ponderación:

- $1,3\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;

- $7\% \leq \text{Co} \leq 1\%$;

- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;

- $3\% \leq \text{Fe} \leq 9\%$;

- $2\% \leq \text{Mo} \leq 5\%$;

5 - $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2,5\%$;

- $2,5\% \leq \text{Ti} \leq 4,5\%$;

- $1\% \leq \text{W} \leq 4\%$;

- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;

- trazas $\leq \text{C} \leq 0,1\%$;

10 - $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

y su composición satisface las ecuaciones siguientes en las cuales las concentraciones se expresa en porcentajes atómicos:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

15 estando el resto constituido por níquel e impurezas resultantes de la elaboración.

[0019] Preferentemente, para esta aleación, $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.

[0020] Preferentemente, la composición de la aleación es, expresada en porcentajes de ponderación:

- $1,8\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;

20 - $7\% \leq \text{Co} \leq 10\%$;

- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;

- $3,6\% \leq \text{Fe} \leq 7\%$;

- $2\% \leq \text{Mo} \leq 4\%$;

- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2\%$;

25 - $2,8\% \leq \text{Ti} \leq 4,2\%$;

- $1,5\% \leq \text{W} \leq 3,5\%$;

- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;

- trazas $\leq \text{C} \leq 0,07\%$;

- $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$; y

30

su composición satisface las ecuaciones siguientes en las cuales las concentraciones se expresan en porcentajes atómicos:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

siendo el resto constituido por níquel e impurezas resultante de la elaboración.

[0021] En determinados casos para esta aleación $0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,15$

[0022] En determinados casos para esta aleación, $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.

- 5 **[0023]** Preferentemente, estas superaleaciones comprenden una fracción de fase gama' comprendida entre 30 y 44% preferentemente entre 32 y 42 % y el solvus de la fase gama' de la superaleación es inferior a 1145°C

[0024] Preferentemente, la composición de la aleación satisface la ecuación siguiente, en la cual las concentraciones de los elementos están calculadas en la matriz gama a 700°C y se expresan en porcentaje atómico:

$$0,717 \text{ Ni at\%} + 0,858 \text{ Fe at\%} + 1,142 \text{ Cr at\%} + 0,777 \text{ Co at\%} + 1,55 \text{ Mo at\%} + 1,655 \text{ W at\%} + 1,9 \text{ Al at\%} + 2,271 \text{ Ti at\%} + 2,117 \text{ Nb at\%} + 2,224 \text{ Ta at\%} \leq 0,901.$$

- 10 **[0025]** Preferentemente, la concentración de Cr (expresada en porcentaje atómico) es, en la matriz gama a 700°C, superior a 24 at%.

[0026] Preferentemente, la concentración de Mo + W (expresada en porcentaje atómico) es $\geq 2,8$ at% en la matriz gama.

- 15 **[0027]** La invención también tiene por objeto una pieza de superaleación de níquel, caracterizada por el hecho de que su composición es del tipo precedente. Puede tratarse de un componente de turbina de gas aeronáutica o terrestre.

- 20 **[0028]** Tal como se habrá comprendido, la invención se basa en un equilibrado preciso de la composición de la aleación para obtener a la vez propiedades mecánicas, una facilidad de forjado y preferentemente un coste de materia de la aleación tan moderado como sea posible, haciendo que la aleación esté adaptada a una producción económica por la vía del lingote clásico de piezas que pueden funcionar bajo sollicitaciones mecánicas y térmicas elevadas, en especial en las turbinas terrestres y aeronáuticas.

- 25 **[0029]** A continuación se describirá la invención, con referencia a la figura 1 adjunta que muestra las aptitudes de forjado respectivas (representadas por la estricción) medidas en lingotes refundidos y homogeneizados, a unas temperaturas de 1000 a 1180°C, de aleaciones según la invención y de una aleación de referencia de tipo UDIMET 720 a la cual la invención se propone sustituir.

- 30 **[0030]** A la vez que ofrece buenas propiedades mecánicas, la aleación según la invención tiene buenas aptitudes para el forjado mediante unas concentraciones limitadas en elementos que generan fase gama', y en especial en Nb, para evitar también problemas de segregación durante la elaboración. Una aleación según la invención se puede forjar por ejemplo en el ámbito del supersolvus de la aleación lo cual permite asegurar una mejor homogeneidad del metal y reducir significativamente los costes ligados al procedimiento de forjado.

[0031] Tal como se podrá constatar, una superaleación según la invención permite, además de la reducción de los costes asociados a las materias primas, reducir los costes relativos al proceso de elaboración y a los procesos de tratamiento termomecánicos (forjado y matizado) de una pieza hecha de esta superaleación.

- 35 **[0032]** Las aleaciones obtenidas según esta invención tienen globalmente un coste relativamente reducido, y en cualquier caso un coste más reducido que el de las aleaciones de tipo UDIMET 720, y ello, presentando a altas temperaturas propiedades mecánicas elevadas es decir superiores a aleaciones del tipo 718 PLUS.

- 40 **[0033]** La reducción de la concentración de Co por debajo de 11 % permite disminuir considerablemente el coste de la aleación, siendo el Co de entre los elementos de aleación presentes masivamente en la invención, el que es más costoso. Para mantener buenas propiedades mecánicas de fluencia y de tracción, la reducción de la concentración de Co, por un lado, se compensa por un ajuste de las concentraciones de Ti, Nb, y Al que forman la fase endurecedora gama' y, por otro lado, se compensa mediante un ajuste de las concentraciones de W y Mo que endurecen la matriz gama de la aleación.

[0034] Los inventores han podido constatar que añadir Fe como sustitución parcial de la concentración de Co (con respecto a aleaciones del tipo UDIMET 720 o TMW-4) también permitía reducir significativamente el coste de la aleación.

5 **[0035]** Los inventores han podido constatar que una concentración óptima de Co estaba comprendida entre 7 y 11%, preferentemente 7 a 10%, para alcanzar un aumento significativo de las propiedades mecánicas tal como la resistencia a la fluencia manteniendo a la vez un reducido coste en materias primas, preferentemente mediante la adición de 3 a 9% de Fe, preferentemente de 3,6 a 7%, en la composición. Más allá de 11 % de Co los inventores han podido constatar que las prestaciones de la aleación no mejoraban significativamente.

10 **[0036]** Una aleación según esta composición permite alcanzar las propiedades mecánicas cercanas a las de las aleaciones con más prestaciones tales como las precitadas (UDIMET 720 y TMW-4) guardando a la vez un reducido coste de obtención puesto que, por ejemplo, es posible alcanzar fácilmente un coste de materias primas inferior a 24 € / kg (coste cercano al de la 718 PLUS, ver los ejemplos a continuación). Para determinar el coste de las materias primas que constituyen el metal líquido a partir del cual el lingote se colará y forjará, se han considerado, para cada elemento, los costes siguientes por kg:

- 15
- Ni: 20 € / kg,
 - Fe: 1 € / kg,
 - Cr: 14 € / kg,
 - Co: 70 € / kg,

20

 - Mo: 55 € / kg,
 - W: 30 € / kg,
 - Al: 4 € / kg,
 - Ti: 11 € / kg,
 - Nb: 50 € / kg,

25

 - Ta: 130 € / kg

[0037] Obviamente, estas cifras pueden variar mucho en el tiempo, y la ecuación (1) que se va a presentar, mediante la cual se ha determinado lo que representaría una optimización de la composición de la aleación en términos de coste de las materias primas, solamente tienen un valor indicativo y no constituyen un parámetro que deba estrictamente respetado para que la aleación sea conforme a la invención.

[0038] La relación objetivo de la suma de las concentraciones en Ti, Nb y Ta y de la concentración de Al permite asegurar un endurecimiento por solución sólida de la fase gama' evitando a la vez el riesgo de aparición de una fase con agujas en la aleación que podría alterar su ductilidad.

35 **[0039]** Se desea una fracción mínima de fase gama' (preferentemente 30%, preferentemente 32%) para obtener una muy buena resistencia en fluencia y en tracción a 700°C. La fracción y el solvus de la fase gama' deben ser sin embargo, preferentemente, respectivamente inferiores a 44% (preferentemente 42%) y a 1145°C para que la aleación conserve una buena aptitud al forjado, y también para que la aleación pueda ser en parte forjada en el ámbito supersolvus, es decir a una temperatura comprendida entre el solvus gama' y la temperatura de inicio de fusión.

40 **[0040]** Las proporciones de las fases presentes en la aleación, tales como las fracciones por volumen de fases gama' y las concentraciones molares de las fases TCP (cuya definición se ofrecerá más adelante), han sido determinadas, por los inventores y en función de la composición, recurriendo a unos diagramas de fases obtenidos mediante cálculos termodinámicos (mediante el programa THERMOCALC corrientemente utilizado por los metalúrgicos).

45 **[0041]** El parámetro Md, que se utiliza habitualmente como indicador de la estabilidad de las superaleaciones, debe ser inferior a 0,901 para conferir a la aleación según la invención una estabilidad óptima. En el marco de la invención la composición puede por lo tanto ajustarse para alcanzar un $Md \leq 0,901$ sin perjudicar a las demás propiedades mecánicas de la aleación. Más allá de 0,901, la aleación corre el riesgo de ser inestable, es decir de dar lugar, en el transcurso de una utilización prolongada a la precipitación de fases nefastas, tales como las fases sigma y mu que fragilizan la aleación.

50

[0042] Las condiciones precitadas de la concentración de Mo + W en la matriz gama se justifican para evitar la precipitación de compuestos intermetálicos frágiles de tipo sigma o mu. Cuando las fases sigma y mu se desarrollan en cantidad excesiva, conllevan una reducción importante de la ductilidad y de la resistencia mecánica de las aleaciones.

5 **[0043]** También se ha observado que concentraciones excesivas de Mo y W alteran fuertemente la aptitud para el forjado de la aleación y reducen considerablemente el ámbito de aptitud para el forjado, es decir el ámbito de temperatura en que la aleación tolera deformaciones importantes para el conformado en caliente. Estos elementos tienen además masas atómicas elevadas, y su presencia se traduce por un aumento notable de la masa por volumen de la aleación que para las aplicaciones aeronáuticas es un criterio preponderante.

10 **[0044]** La composición según la invención permite mantener un valor de TCP (« Topologically close-packed » = fases topológicamente compactas tales como las fases mu + sigma cuya concentración se expresa en porcentaje molar de fase) inferior a 6% a 700°C en la aleación. Este valor permite confirmar que la superaleación según la invención tiene una muy buena estabilidad microestructural a altas temperaturas.

15 **[0045]** Las ecuaciones respetadas obligatoriamente u óptimamente por la composición de la aleación según la invención son:

20 (1) (óptimamente) coste (€/kg) < 25 con coste = 20 Ni% + Fe% + 14 Cr% + 70 Co% + 55 Mo% + 30 W% + 4 Al% + 11 Ti% + 50 Nb% + 130 Ta% en porcentajes de ponderación, con las condiciones expresadas más arriba sobre la estricta validez de este criterio, debidas a las variaciones inevitables del coste de los elementos de aleación).

25 (2) (óptimamente) $Md = 0,717 \text{ Ni at\%} + 0,858 \text{ Fe at\%} + 1,142 \text{ Cr at\%} + 0,777 \text{ Co at\%} + 1,55 \text{ Mo at\%} + 1,655 \text{ W at\%} + 1,9 \text{ Al at\%} + 2,271 \text{ Ti at\%} + 2,117 \text{ Nb at\%} + 2,224 \text{ Ta at\%} \leq 0,901$, estando las concentraciones (at%) en los diversos elementos calculadas en la matriz gama a 700°C (ecuación resultante de cálculos termodinámicos realizados con ayuda de modelos habitualmente conocidos por los metalúrgicos que trabajan en el ámbito de las superaleaciones a base de níquel).

(3) (óptimamente) $Cr \geq 24 \text{ at\%}$ en la matriz gama a 700°C para optimizar la resistencia a la oxidación (optimización resultante de cálculos termodinámicos).

30 (4) (obligatoriamente) $0,7 \leq (Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%} + Ta \text{ at\%}) / Al \text{ at\%} \leq 1,3$ para asegurar un endurecimiento de la fase γ' y limitar el riesgo de aparición de una fase de agujas, y óptimamente $1 \leq (\%Ti + \%Nb + \%Ta) / \%Al \leq 1,3$ para un mejor endurecimiento, y óptimamente $0,7 \leq (Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%} + Ta \text{ at\%}) / Al \text{ at\%} \leq 1,15$ para evitar el riesgo de aparición de una fase de agujas.

(5) (obligatoriamente) $8 < Al \text{ at\%} + Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%} + Ta \text{ at\%} < 11$ para asegurar una fracción adecuada de fase gama'.

35 (6) (óptimamente) $30\% < \text{fracción } \gamma' < 45\%$ y $\text{solvus } \gamma' < 1145^\circ\text{C}$ (optimización resultante de cálculos termodinámicos); preferentemente: $32\% < \text{fracción } \gamma' < 42\%$; es en este intervalo donde se obtiene el mejor compromiso entre por un lado, la resistencia a la fluencia y la resistencia a la tracción, y, por otro lado, la aptitud para el forjado; el valor óptimo es de aproximadamente 37 %.

(7) (óptimamente) % molar de fases TCP $\leq 6\%$ a 700°C para asegurar una buena estabilidad microestructural a altas temperaturas (optimización resultante de cálculos termodinámicos).

40 (8) (óptimamente) $Mo \text{ at\%} + W \text{ at\%}$ en la fase gama a 700°C $\geq 2,8$ para asegurar un buen endurecimiento de la matriz gama (optimización resultante de cálculos termodinámicos), pero sin sobrepasar concentraciones de ponderación en Mo de 5% y en W de 4% para evitar la precipitación de compuestos intermetálicos frágiles de tipo sigma o mu.

45 **[0046]** A continuación se van a dar los motivos en detalle, elemento por elemento, de las elecciones de las concentraciones según la invención.

Cobalto

50 **[0047]** La concentración de cobalto se ha limitado a concentraciones inferiores a 11 %, preferentemente inferiores a 10%, por razones económicas, en la medida en que este elemento es uno de los más costosos de entre los que entran en la composición de la aleación (ver la ecuación (1) donde este elemento tiene la segunda ponderación más elevada tras el Ta). Ventajosamente, se desea una concentración mínima de 7% con el fin de conservar una muy buena resistencia en fluencia.

Hierro

[0048] La sustitución del níquel o del cobalto por el hierro presenta la ventaja de reducir significativamente el coste de la aleación. La adición de hierro favorece sin embargo la precipitación de la fase sigma nociva para la ductilidad y la sensibilidad a la entalla. Por lo tanto se debe ajustar la concentración de hierro de la aleación para obtener una reducción de coste significativa garantizando a la vez una aleación muy estable a alta temperatura (ecuaciones (2), (7)). La concentración de Fe está, en el caso general, comprendida entre trazas y 12%, pero está preferentemente comprendida entre 3 y 12%, preferentemente entre 3 y 9%, preferentemente entre 3,6 y 7%.

Aluminio, Titanio, Niobio, Tántalo

[0049] Las concentraciones ponderadas de estos elementos son de 1,3 a 2,8%, preferentemente 1,8 a 2,8% para Al, 2,5 a 4,5%, preferentemente 2,8 a 4,2% para Ti, 0,5 a 2,5%, preferentemente 0,5 a 2% para la suma Ta + Nb.

[0050] Aunque la precipitación de la fase gama' en las aleaciones a base de níquel es debida esencialmente a la presencia de aluminio en concentración suficiente, los elementos Ti, Nb y Ta, pueden favorecer la aparición de esta fase si están presentes en la aleación con una concentración suficiente: los elementos aluminio, titanio, niobio y tántalo son unos elementos llamados « gama'-genos ». El ámbito de estabilidad de la fase gama' (cuyo solvus gama' de la aleación es representativo) y la fracción de fase gama' son por lo tanto función de la suma de las concentraciones atómicas at% de aluminio, titanio, niobio y tántalo. Estos elementos se han ajustado de este modo para obtener, óptimamente, una fracción de fase Y comprendida entre 30% y 44%, preferentemente entre 32% y 42%, y un solvus de fase gama' inferior a 1145°C. Una fracción adecuada de fase gama' en las aleaciones de la invención se obtiene con una suma de las concentraciones en Al, Ti, Nb y Ta superior o igual a 8 at% e inferior o igual a 11 at%. Se desea una fracción mínima de fase gama' para obtener una muy buena resistencia en fluencia y en tracción a 700°C. La fracción y el solvus de la fase gama' deben ser sin embargo, preferentemente, inferiores respectivamente a 44% y a 1145°C para que la aleación conserve una buena aptitud para el forjado, y también pueda ser en parte forjada en el ámbito supersolvus, es decir a una temperatura comprendida entre el solvus gama' y la temperatura de inicio de fusión. Una fracción de fase γ' y una temperatura de solvus que excediera los límites superiores anteriormente citados harían más difícil la realización de la aleación por la vía del lingote convencional, lo cual correría el riesgo de atenuar una de las ventajas de la invención.

[0051] Según un aspecto especialmente ventajoso de la invención, las concentraciones de aluminio, titanio, niobio y tántalo son tales que la relación entre la suma de las concentraciones de titanio, niobio y tántalo, y la concentración de aluminio, es superior o igual a 0,7 e inferior o igual a 1,3. Efectivamente, el endurecimiento en solución sólida en la fase gama' aportado por los Ti, Nb y Ta es tanto más elevado cuanto más elevada es la relación $(Ti\ at\% + Nb\ at\% + Ta\ at\%) / Al\ at\%$. Se preferirá una relación superior o igual a 1 para garantizar un mejor endurecimiento. Sin embargo, para una misma concentración de aluminio, unas concentraciones demasiado elevadas de Ti, Nb o Ta favorecen la precipitación de fases de agujas de tipo eta (Ni_3Ti) o delta ($Ni_3(Nb,Ta)$) que no se desean en el marco de la invención: estas fases, si están presentes en cantidades demasiado elevadas, pueden alterar la ductilidad en caliente de la aleación precipitando en forma de agujas en las juntas de los granos. La relación $(Ti\ at\% + Nb\ at\% + Ta\ at\%) / Al\ at\%$ no debe por lo tanto, exceder 1,3, y preferentemente 1,15 para prevenir la precipitación de estas fases nefastas. Las concentraciones de Nb y Ta son, por otro lado, inferiores a la concentración de titanio para que la densidad de la aleación siga siendo aceptable (inferior a 8,35), en particular para sus aplicaciones aeronáuticas. También es conocido por el experto en la materia que unas concentraciones demasiado elevadas de niobio son nefastas para la resistencia a la propagación de fisuras en caliente (650-700°C°). El niobio está, preferentemente, presente en una proporción más importante que el tántalo en la medida en que el tántalo presenta un coste y una masa atómica más elevados que el niobio. Las ecuaciones (1), (4) y (5) dan cuenta de estas condiciones.

Molibdeno y Tungsteno

[0052] La concentración de Mo debe estar comprendida entre 2 y 5% y la concentración de W entre 1 y 4%. Óptimamente, la concentración de Mo está comprendida entre 2 y 4% y la concentración de W comprendida entre 1,5 y 3,5%.

[0053] El molibdeno y el tungsteno aportan un fuerte endurecimiento de la matriz gama por efecto de solución sólida. Las concentraciones de Mo y W deben ajustarse cuidadosamente para obtener un endurecimiento óptimo sin provocar la precipitación de compuestos intermetálicos frágiles de tipo sigma o mu. Estas fases, cuando se desarrollan en cantidad excesiva, conllevan una reducción importante de la ductilidad y de la resistencia mecánica de las aleaciones. También se ha observado que unas concentraciones excesivas de Mo y W alteran fuertemente la aptitud para el forjado de la aleación y reducen considerablemente el ámbito de aptitud para el forjado, es decir el ámbito de temperatura en que la aleación tolera deformaciones importantes para la conformación en caliente. Estos elementos tienen, además, masas atómicas elevadas, y su presencia se traduce en un aumento notable de la masa por volumen de la aleación, lo cual no es deseable para las aplicaciones aeronáuticas en especial. Las ecuaciones (2), (7) y (8) dan cuenta de estas condiciones.

Cromo

- 5 **[0054]** El cromo es indispensable para la resistencia a la oxidación y a la corrosión de la aleación y tiene así una función esencial para la resistencia de la aleación a los efectos del entorno a alta temperatura. La concentración de cromo (14 a 17% en peso) de las aleaciones de la invención se ha determinado para introducir una concentración mínima de 24 at% de Cr en la fase gama a 700°C, teniendo en cuenta que debido a que una concentración demasiado elevada de cromo favorece la precipitación de fases nefastas tales como la fase sigma y deteriora por lo tanto la estabilidad en caliente. Las ecuaciones (2), (3) y (7) dan cuenta de estas condiciones.

Boro, Zirconio, Carbono

- 10 **[0055]** La concentración de B está comprendida entre 0,0030 y 0,030%. La concentración de Zr está comprendida entre 0,01 y 0,06%. La concentración de C está comprendida entre trazas y 0,1%, óptimamente entre trazas y 0,07%.

- 15 **[0056]** Los elementos llamados menores que son el carbono, el boro y el zirconio forman segregaciones en las juntas de granos, por ejemplo en forma de boruros o de carburos. Contribuyen a aumentar la resistencia y la ductilidad de las aleaciones capturando los elementos nocivos tales como el azufre y modificando la composición química al nivel de las juntas de los granos. Su ausencia sería perjudicial. Sin embargo, unas concentraciones excesivas conllevan una reducción de la temperatura de fusión y alteran fuertemente la aptitud para el forjado. Por lo tanto hay que mantenerlas en los límites que se han mencionado.

- 20 **[0057]** A continuación se van a describir ejemplos, probados en laboratorio, de realización de la invención y compararlos con unos ejemplos de referencia. Las concentraciones de la tabla 1 están indicadas en porcentajes de ponderación. Ninguno de estos ejemplos contiene tántalo en proporciones notables, pero este elemento tiene un comportamiento comparable al del niobio, tal como se ha dicho.

Tabla 1: composiciones de las muestras probadas en laboratorio

	ejemplo	Al	Co	Cr	Fe	Mo	Nb	Ni	Ti	W	B	C	Zr	P
Ref	1	1,4	9,0	18,0	10,2	2,8	5,6	resto	0,7	1,0	0,0052	0,002	-	0,009
Ref	2	1,7	9,0	15,5	5,0	3,0	1,4	resto	3,9	2,5	0,0110	0,002	0,03	-
Inv	3	2,2	9,0	15,5	5,1	3,0	1,3	resto	3,9	2,5	0,0110	0,003	0,03	-
Ref	4	2,1	9,0	15,5	5,1	3,0	3,4	resto	2,4	2,5	0,0100	0,004	0,03	-
Inv	5	2,1	11,0	15,0	11,0	2,5	1,0	resto	3,6	1,5	0,0100	0,040	0,03	-
Inv	6	2,1	9,0	15,5	5,1	3,0	1,0	resto	3,6	2,5	0,0110	0,005	0,03	-
Inv	7	2,1	6,1	15,5	3,1	3,4	1,0	resto	3,6	3,0	0,0120	0,011	0,03	-
Inv	8	1,8	2,1	16,0	9,2	2,8	1,0	resto	3,3	2,5	0,0110	0,006	0,03	-
Inv	9	2,3	9,1	15,0	3,1	3,1	1,2	resto	4,0	2,2	0,0110	0,007	0,03	-
Inv	10	2,4	8	15,3	4	3	0,7	resto	3,3	3	0,0120	0,01	0,04	-

- 25 **[0058]** Los ejemplos 1 a 4 se han elaborado por fusión VIM para realizar lingotes de 10 kg.
- [0059]** Los ejemplos 5 a 10 se han elaborado por fusión VIM y por refusión VAR para realizar lingotes de 200 kg.
- [0060]** El ejemplo de referencia 1 corresponde a una aleación 718 PLUS clásica. El ejemplo de referencia 2 está fuera de la invención a causa de una relación $(Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%}) / Al \text{ at\%} = 1,5$ por lo tanto superior a 1,3. El ejemplo de referencia 4 está fuera de la invención a causa de una concentración de Nb demasiado elevada que corresponde teóricamente a la concentración de Nb más allá de la cual la fase delta es susceptible de aparecer.
- 30 **[0061]** Los ejemplos 5, 7, 8 y 9 corresponden a la invención, aunque a unas variantes no optimizadas de esta.
- [0062]** Los ejemplos 3, 6 y 10 corresponden a la versión preferida de la invención.
- [0063]** La composición óptima se ha obtenido para el ejemplo 6. Por comparación con este ejemplo 6:

- el ejemplo 5 contiene más Fe, Co y C y menos de Mo y W;

- el ejemplo 7 contiene menos Fe y Co y más Mo y W;
- el ejemplo 8 está menos cargado de elementos de aleación tales como Al, Co, Mo, Ti y más cargado de Fe;
- el ejemplo 9 está más cargado de elementos de aleación tales como Al, Ti, Nb y menos cargado de Fe y W;
- el ejemplo 10 tiene una relación $(\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%}) / \text{Al at\%}$ menos elevada y comprende más W, menos Co y menos Fe;
- el ejemplo de referencia 2 contiene más Ti y Nb y menos Al, para una fracción de fase gama' igual; la relación $(\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%}) / \text{Al at\%}$ es más elevada.
- el ejemplo 3 contiene más al y Nb y Ti, por lo tanto una fracción de fase gama' más elevada;
- el ejemplo 4, para una fracción de fase gama' igual, contiene más Nb y menos Ti.

- 10 **[0064]** La tabla 2 presenta características suplementarias de las aleaciones probadas, con sus principales propiedades mecánicas: resistencia a la tracción Rm, límite de elasticidad R_{p0.2}, alargamiento a la ruptura A, duración de vida en fluencia a 700°C bajo una restricción de 600 MPa. Las propiedades mecánicas se dan en valores relativos con respecto a las del ejemplo 1 de referencia que es del tipo 718 PLUS habitual.

Tabla 2 características complementarias y propiedades mecánicas de las muestras

							(Racionalizadas con respecto 718 PLUS)			
	Ejemplo	Fracción Gama' (%)	Solvus Gama' (°C)	(Ti+Nb+Ta) / Al	Md	coste (€/kg)	Rm 700°C	R _{p0.2} 700°C	A% 700°C	Duración de vida fluencia 700 °C 600MPa
Ref	1	26	950	1,35	0,904	23,9	1,0	1,0	1,0	1,0
Ref	2	36	1100	1,5	0,892	23,6	1,3	1,3	0,8	1,8
Inv	3	40	1115	1,17	0,895	23,7	1,3	1,3	1,2	8
Ref	4	37	1070	1,13	0,899	24,4	1,1	1,2	0,6	0,1
Inv	5	37	1095	1,1	0,896	23,7	1,2	1,15	1,3	3,5
Inv	6	37	1095	1,1	0,894	23,6	1,3	1,2	1,4	5,3
Inv	7	37	1105	1,1	0,895	22,6	1,2	1,2	1,5	3
Inv	8	32	1070	1,2	0,891	19,2	1,2	1,1	1,5	1,1
Inv	9	42	1125	1,15	0,895	23,9	1,2	1,3	1,1	8,3
Inv	10	40	1095	0,85	0,895	23,2	1,15	1,1	1,5	6,2

- 15 **[0065]** La resistencia a la tracción y la duración de vida en fluencia de las aleaciones de la invención son todas claramente superiores a las de la aleación 718 PLUS (ejemplo 1), mientras que el coste de la aleación es comparable o inferior. La ganancia en tracción, en límite de elasticidad y en fluencia es menor para el ejemplo 8, pero el coste de esta aleación es claramente inferior al de la 718 PLUS. Los ejemplos 2 y 4, que no pertenecen a la invención, muestran una disminución de la ductilidad en caliente con respecto a aquella obtenida con la 718 PLUS, que se manifiesta por un menor alargamiento a la ruptura.
- 20 **[0066]** Las propiedades mecánicas de las aleaciones de la invención son, así, claramente superiores a las de la 718 PLUS y cercanas de las de la UDIMET 720.

- 25 **[0067]** Las aleaciones de la invención tienen un coste de materias primas que es inferior o igual a la de la 718 PLUS, y son por lo tanto mucho menos costosas que la UDIMET 720, cuyo coste en materias primas, calculado según los mismos criterios, ascendería a 26,6 €/kg.

[0068] Otra ventaja de las aleaciones de la invención con respecto a la UDIMET 720 es incontestablemente una mejor aptitud para el forjado que facilita la realización de las aleaciones y disminuye los costes de fabricación.

Efectivamente, la figura 1 muestra que las aleaciones de la invención presentan un mejor coeficiente de estricción y por lo tanto una excelente aptitud para el forjado en el estado de lingote homogeneizado entre 1100 y 1180 °C, y que estas aleaciones toleran, contrariamente a la UDIMET 720, un forjado a una temperatura superior al solvus de la fase gama'. Esto permite obtener gamas de transformación menos complejas y microestructuras más homogéneas:

5

REIVINDICACIONES

1. Superalcación a base de níquel de composición siguiente, estando las concentraciones de los diversos elementos expresadas en porcentajes de ponderación:

- $1,3\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;
- 5 - trazas $\leq \text{Co} \leq 11\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- trazas $\leq \text{Fe} \leq 12\%$;
- $2\% \leq \text{Mo} \leq 5\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2,5\%$;
- 10 - $2,5\% \leq \text{Ti} \leq 4,5\%$;
- $1\% \leq \text{W} \leq 4\%$;
- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;
- trazas $\leq \text{C} \leq 0,1\%$;
- $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

15 estando el resto constituido por níquel e impurezas resultantes de la elaboración, y de modo que la composición satisface las ecuaciones siguientes en las cuales las concentraciones se expresan en porcentajes atómicos:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

20 2. Superalcación según la reivindicación 1, **caracterizada por el hecho de que** su composición satisface la ecuación siguiente en la cual las concentraciones se expresan en porcentajes atómicos:

$$1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

3. Superalcación según la reivindicación 1 ó la 2 **caracterizada por el hecho de que** contiene en porcentajes de ponderación entre 3 y 12 % de Fe,

25 4. Superalcación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por el hecho de que** su composición es, expresada en porcentajes de ponderación:

- $1,3\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;
- $7\% \leq \text{Co} \leq 11\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- $3\% \leq \text{Fe} \leq 9\%$;
- 30 - $2\% \leq \text{Mo} \leq 5\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2,5\%$;
- $2,5\% \leq \text{Ti} \leq 4,5\%$;
- $1\% \leq \text{W} \leq 4\%$;
- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;

- trazas $\leq C \leq 0,1$ %;
- $0,01\% \leq Zr \leq 0,06\%$;

y su composición satisface las ecuaciones siguientes en las cuales las concentraciones se expresan en porcentajes atómicos:

5

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

estando el resto constituido por níquel e impurezas resultante de la elaboración.

5. Superalación según la reivindicación 4, **caracterizada por el hecho de que** $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.

10 **6.** Superalación según la reivindicación 4, **caracterizado por el hecho de que** su composición es, expresada en porcentajes de ponderación:

- $1,8\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;
- $7\% \leq \text{Co} \leq 10\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;

15 - $3,6\% \leq \text{Fe} \leq 7\%$;

- $2\% \leq \text{Mo} \leq 4\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2\%$;
- $2,8\% \leq \text{Ti} \leq 4,2\%$;
- $1,5\% \leq \text{W} \leq 3,5\%$;

20 - $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;

- trazas $\leq C \leq 0,07$ %;
- $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

y su composición satisface las ecuaciones siguientes en las cuales las concentraciones se expresan en porcentajes atómicos:

25

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

estando el resto constituido por níquel e impurezas resultante de la elaboración.

7. Superalación según la reivindicación 6, **caracterizada por el hecho de que** $0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,15$.

30 **8.** Superalación según la reivindicación 6, **caracterizado por el hecho de que** $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.

9. Superalación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por el hecho de que** comprende una fracción de fase gama' comprendida entre 30 y 44% preferentemente entre 32 y 42 % y por el hecho de que el solvus de la fase gama' del superalación es inferior a 1145°C

10. Superalación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por el hecho de que** la composición de la aleación satisface la ecuación siguiente, en la cual las concentraciones de los elementos están calculadas en la matriz gama a 700°C y se expresan en porcentaje atómico:

$$0,717 \text{ Ni at\%} + 0,858 \text{ Fe at\%} + 1,142 \text{ Cr at\%} + 0,777 \text{ Co at\%} + 1,55 \text{ Mo at\%} + 1,655 \text{ W at\%} + 1,9 \text{ Al at\%} + 2,271 \text{ Ti at\%} + 2,117 \text{ Nb at\%} + 2,224 \text{ Ta at\%} \leq 0,901.$$

5

11. Superalación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por el hecho de que** la concentración de Cr (expresada en porcentaje atómico) es, en la matriz gama a 700°C, superior a 24 at%.

12. Superalación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por el hecho de que** la concentración de Mo + W (expresada en porcentaje atómico) es $\geq 2,8$ at% en la matriz gama.

10 **13.** Pieza de superaleación de níquel, **caracterizada por el hecho de que** su composición es según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Pieza de superaleación de níquel según la reivindicación 12, **caracterizada por el hecho de que** se trata de un componente de turbina de gas aeronáutica o terrestre.

Estricción %

