

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 022**

51 Int. Cl.:

C22C 19/07 (2006.01)

C22C 19/05 (2006.01)

C22C 30/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2018** **PCT/US2018/028567**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2019** **WO19018038**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2018** **E 18799612 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 3612656**

54 Título: **Superalcación de base cobalto-níquel endurecible por precipitación y artículo fabricado con la misma**

30 Prioridad:

21.04.2017 US 201762488294 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2024

73 Titular/es:

CRS HOLDINGS, LLC (100.0%)
Corporation Trust Center1209 Orange Street
Wilmington, DE 19801, US

72 Inventor/es:

FORSIK, STEPHANE;
POLAR-ROSAS, ALBERTO;
WANG, TAO;
KERNION, SAMUEL;
EPLER, MARIO y
ZHOU, NING

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 991 022 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 de base cobalto-níquel endurecible por precipitación y artículo fabricado con la misma

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 Esta invención se refiere a superaleaciones para aplicaciones de muy alta temperatura y a una superaleación de base cobalto-níquel endurecible por precipitación que proporciona buena resistencia a la oxidación, muy buena fuerza y estabilidad microestructural a temperaturas significativamente más altas que las superaleaciones de base níquel y cobalto conocidas. La invención también se refiere a un artículo de grano fino fabricado con la aleación. Descripción de la materia relacionada

15 Para que las turbinas de gas y los motores a reacción sean más eficientes y rindan más que los actuales, los fabricantes de estos equipos están diseñando la próxima generación de turbinas de gas para que funcionen a temperaturas mucho más altas que las actuales. Las superaleaciones a base de níquel, tales como INCONEL® 718, INCONEL® 706 y Waspaloy, se han usado para fabricar rotores de turbinas de gas y otros componentes. Las superaleaciones de base níquel conocidas ofrecen muy buena fuerza y resistencia a la fluencia a temperaturas de hasta aproximadamente 750 °C [1380 °F]. Sin embargo, se espera que los nuevos diseños de turbinas de gas requieran una superaleación que pueda proporcionar una alta fuerza a temperaturas de 800 °C [1472 °F] y mayores.

25 Las superaleaciones de endurecimiento por precipitación a base de níquel conocidas obtienen su fuerza a temperaturas elevadas principalmente a través de la precipitación de la fase intermetálica gamma prima (γ') en el material de la matriz de aleación. La temperatura de solubilidad de la base de níquel γ' en Waspaloy es de aproximadamente 1020 °C [1870 °F]. En consecuencia, las superaleaciones de base níquel conocidas experimentan una rápida disminución de la fuerza y de la resistencia a la fluencia cuando la temperatura de operación en servicio se aproxima a dicha temperatura. En vista de que se espera que las turbinas de gas y los motores a reacción operen a temperaturas más elevadas, ha surgido la necesidad de una superaleación endurecible por precipitación que proporcione una fuerza muy elevada y una muy buena resistencia a la fluencia a una temperatura mayor a 675 °C [1250 °F] en una prueba de 1000 horas a 630 MPa [91,4 ksi, kilopondios por pulgada cuadrada].

35 Se sabe que las aleaciones de cobalto-níquel que contienen Al y W se pueden reforzar por la precipitación de la fase ordenada L12, precipitado γ' ($\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$) y por la precipitación del precipitado $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})\gamma'$ que se encuentra en las superaleaciones base Ni conocidas. Sin embargo, en la práctica, se ha observado que la fase ternaria Co-W-Al por sí sola no proporciona propiedades suficientemente mejoradas en comparación con las aleaciones base Ni existentes, especialmente durante la exposición prolongada a altas temperaturas. Además, la fase ternaria Co-W-Al experimenta una oxidación acelerada durante la exposición a altas temperaturas, lo que resulta en una pérdida de masa en la aleación y, en consecuencia, en una reducción de la vida útil a tales temperaturas.

45 Por consiguiente, existe la necesidad de una superaleación que tenga una combinación de propiedades para aplicaciones de muy alta temperatura, a saber, fuerza, resistencia a la fluencia, resistencia a la oxidación y estabilidad a largo plazo.

50 US 2016/0168662 propone una aleación que contiene, en porcentaje en peso, 0-0,05 % de carbono, 10-16 % de cromo, 31-42 % de cobalto, 6-15 % de wolframio, hasta 2 % de titanio, 4-6 % de aluminio, hasta 2,5 % de niobio, hasta 5 % de tántalo, hasta 0,1 % de hafnio, hasta 0,05 % de boro, hasta 4 % de molibdeno, hasta 1 % de silicio, hasta 0,06 % de manganeso, y el resto de 26-31 % de níquel e impurezas incidentales, en donde el cobalto y el níquel están presentes en una relación atómica entre 1,2:1 y 1,4:1.

55 CN 105088018 propone una aleación que contiene 0,02-0,10 % de carbono, 5-10 % de cromo, 25-45 % de níquel, 12-18 % de wolframio, 0,5-4 % de titanio, 2,5-6 % de aluminio, 0,001-0,008 % de boro, menos de 0,03 % de fósforo, menos de 0,03 % de azufre y el resto de cobalto.

Breve descripción de la invención

60 Las desventajas de las superaleaciones base níquel y cobalto conocidas descritas anteriormente se resuelven en gran medida por una superaleación base cobalto con una química novedosa diseñada para proporcionar una combinación deseada de propiedades mecánicas y resistencia a la oxidación para la próxima generación de turbinas de gas y motores a reacción. De acuerdo con la presente invención se proporciona una superaleación a base de cobalto endurecible por precipitación como se define en la reivindicación 1 que tiene las siguientes composiciones amplias y preferidas en porcentaje en peso.

	Intervalo	Preferidas
C	0,01-0,15	0,02-0,10

Cr	7,00-9,80	7,00-9,80
Ni	34,00-45,00	34,00-41,00
W	3,00-12,00	3,00-12,00
Ti	0,50-2,00	0,60-2,00
Ta	0-6,00	0,50-5,00
Hf	hasta 1,50	hasta 0,50
Al	3,00-7,00	3,00-5,00
Nb	hasta 2,50	hasta 2,00
Zr	hasta 1,50	hasta 1,00
B	hasta 0,20	hasta 0,10
Mo	hasta 2,50	hasta 2,00
Si	hasta 1,50	hasta 1,00

El resto de la composición de la aleación es cobalto y las impurezas usuales.

- 5 En la condición tratada por solución y endurecida por envejecimiento, la aleación de acuerdo con esta invención está diseñada para proporcionar un límite de fuerza de aproximadamente 700-1380 MPa [100-200 ksi] a una temperatura de 650-815 °C [1200-1500 °F]. La aleación también está diseñada para garantizar la estabilidad del precipitado de refuerzo γ' cuando la aleación se expone a una temperatura de aproximadamente 700-1050 °C [1300-1920 °F] por 1000 horas o más.
- 10 La tabla anterior se proporciona como un resumen conveniente y no está contemplada por lo mismo, excepto para los rangos amplios respectivamente reivindicados, para restringir los valores inferiores y superiores de los rangos de los elementos individuales de la aleación de esta invención para usar en combinación unos con otros, o para restringir los rangos de los elementos para usar únicamente en combinación unos con otros. Así, uno o más de los rangos de elementos de la composición amplia se pueden usar con uno o más de los otros rangos para los
- 15 elementos restantes en la composición preferida. Además, se puede usar un mínimo o un máximo para un elemento de un rango amplio con el máximo o el mínimo para ese elemento de un rango preferiblemente.
- Aquí y en toda la memoria descriptiva y reivindicaciones de esta solicitud, el término "porcentaje" y el símbolo "%" significan porcentaje en peso o porcentaje en masa, a menos que se indique lo contrario. Además, el símbolo γ y γ' identifica el material de la matriz y γ' y γ'' identifican los precipitados intermetálicos que están presentes en la aleación después de un tratamiento térmico en dos pasos que incluye pasos de recocido en solución y endurecimiento por envejecimiento.
- 20 Breve descripción de los dibujos
- 25 El resumen anterior, así como la siguiente descripción detallada, se entenderán mejor cuando se lean junto con los Dibujos, en donde:
- La Figura 1A es una microfotografía óptica de una muestra de la aleación de acuerdo con la presente invención a un aumento de 1000X después de exponerla a una temperatura de 704 °C [1300 °F] por 100 horas;
- 30 La Figura 1B es una microfotografía óptica de una segunda muestra de la aleación con un aumento de 1000X después de exponerla a una temperatura de 760 °C [1400 °F] por 100 horas;
- La Figura 1C es una microfotografía óptica de una tercera muestra de la aleación con un aumento de 1000X después de exponerla a una temperatura de 815,5 °C ([500 °F] por 100 horas;
- 35 La Figura 2 es una microfotografía óptica de una muestra de la aleación de esta invención a un aumento de 500X después del proceso termomecánico;
- 40 La Figura 3 es una imagen FEG-SEM (por sus siglas en inglés) de material de una muestra de la aleación a un aumento de 50677X;
- La Figura 4 muestra gráficas del límite de fuerza en función de la temperatura para muestras de la aleación de esta invención y Waspaloy;
- 45 La Figura 5A es una gráfica de barras del límite de fuerza de una muestra de la aleación en la condición envejecida y después de exponerla a una temperatura de 704 °C [1300 °F] por 1000 horas;
- La Figura 5B es una gráfica de barras del límite de fuerza de una segunda muestra de la aleación en la condición de envejecida y después de exponerla a una temperatura de 815,5 °C [1500 °F] por 1000 horas;
- 50 La Figura 6 muestra una imagen BS (por sus siglas en inglés) y mapas EDS (por sus siglas en inglés) para Ni, Co, O, Al, Cr, Ti y W de una muestra de la aleación de acuerdo con esta invención;

La Figura 7 muestra gráficas de la velocidad de oxidación (cambio específico en el peso) en función de las horas a 1000 °C para muestras de la aleación de esta invención y muestras de Waspaloy; y

La Figura 8 es un diagrama de fases de la aleación de acuerdo con la presente invención preparado usando el software de modelado de aleaciones THERMO-CALC®.

Descripción detallada de la invención

Al menos aproximadamente 0,01 % y preferiblemente aproximadamente 0,02 % de carbono está presente en esta aleación. El carbono beneficia la alta fuerza y la buena resistencia a la fluencia que proporciona la aleación a temperaturas elevadas al ser combinado con otros elementos para formar carburos. Entre los carburos beneficiosos presentes en esta aleación se encuentran los carburos MC, $M_{23}C_6$, M_6C y M_7C_3 , en donde M es uno o más de los elementos cromo, molibdeno, wolframio, titanio, tántalo y hafnio. Demasiado carbono no aporta un beneficio adicional a la fuerza y afecta negativamente a la resistencia a la oxidación a alta temperatura que proporciona esta aleación. Por lo tanto, el carbono está limitado a no más de aproximadamente 0,15 % en esta aleación y preferiblemente a no más de aproximadamente 0,10 %.

Esta aleación contiene al menos aproximadamente 3,00 % de wolframio y al menos aproximadamente 3,00 % de aluminio. El wolframio y el aluminio se combinan con el cobalto en esta aleación para formar un precipitado γ' a base de cobalto ($Co_3(Al, W)$) después de los tratamientos térmicos de recocido en solución y endurecimiento por envejecimiento. La fase γ' cobalto-base en el sistema ternario de aleación Co-Al-W es metaestable porque se descompone en las fases γ , B2 y $D0_{19}$ cuando se expone a temperaturas de aproximadamente 900 °C [1650 °F] por periodos de tiempo muy largos. Para estabilizar la fase γ' a base de cobalto, se incluyen en la aleación cantidades controladas de níquel y titanio, como se describe más adelante. Se espera que la temperatura de solvus de la base de cobalto γ' en el sistema Co-Al-W-Ni-Ti sea mayor a aproximadamente 1050 °C [1922 °F]. La retención de una cantidad sustancial de las fases γ' en esta aleación a las temperaturas de operación previstas de la próxima generación de turbinas de gas y motores a reacción resultará en una retención significativa de la fuerza y la resistencia a la fluencia que proporciona la aleación. El aluminio también contribuye a la buena resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas y a la corrosión que proporciona esta aleación. En este sentido, el aluminio se combina con el oxígeno disponible para formar una capa de óxido de Al_2O_3 en la superficie de los productos fabricados con la aleación que, cuando se forma como una capa continua, protege la aleación contra la oxidación posterior. La capa de Al_2O_3 es continua cuando prácticamente no presenta aberturas o discontinuidades a través de las cuales pueda penetrar fácilmente el oxígeno. El equilibrio químico en la aleación reivindicada en esta patente favorece la formación de la capa continua de Al_2O_3 a temperaturas mayores a 800 °C [1472 °F]. Un exceso de aluminio y/o wolframio favorece la precipitación de fases nocivas tales como B2 y $D0_{19}$. Por lo tanto, el aluminio está restringido a no más de aproximadamente 7,00 % y preferiblemente a no más de aproximadamente 5,00 % en la aleación de esta invención. El contenido de wolframio en esta aleación está limitado a no más de 12,00 %.

El titanio sustituye parte del aluminio en el precipitado de refuerzo γ' a base de cobalto que se forma en esta aleación y aumenta así el rango de químicas que proporcionan precipitados γ' estables a las elevadas temperaturas que se experimentan durante la operación de turbinas de gas y motores a reacción. El titanio también beneficia la fuerza proporcionada por la aleación al aumentar la temperatura de solvus del precipitado de refuerzo γ' . Por consiguiente, la aleación contiene al menos aproximadamente 0,50 % y preferiblemente al menos aproximadamente 0,60 % de titanio. Un exceso de titanio resulta en la formación de fases secundarias indeseables tales como B2, por ejemplo. Por esta razón, la aleación no contiene más de 2,00 %.

Hasta aproximadamente 6,00 % de tántalo puede estar presente en esta aleación porque proporciona los mismos beneficios que el titanio. El tántalo también contribuye a la fuerza en solución sólida que proporciona esta aleación. Preferiblemente, la aleación contiene al menos aproximadamente 0,50 % y, mejor aún, contiene al menos aproximadamente 2,00 % de tántalo. Al igual que el titanio, un exceso de tántalo puede resultar en la formación de fases secundarias indeseables, tales como las fases μ y Laves. Por lo tanto, la cantidad de tántalo en esta aleación se limita a no más de aproximadamente 6,00 % y preferiblemente a no más de aproximadamente 5,00 %.

Al menos 7,00 %, y preferiblemente al menos aproximadamente 8,00 % de cromo está presente en esta aleación para beneficiar la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión de la aleación (incluyendo la resistencia a la corrosión general y la resistencia a la corrosión localizada) a las elevadas temperaturas que se encuentran en las turbinas de gas y motores a reacción. Cuando está presente en una cantidad igual o mayor a 8 %, el cromo actúa como captador de oxígeno promoviendo la formación de una fase protectora y densa de Cr_2O_3 que contribuye a la formación de una capa adherente más interna, protectora y continua de Al_2O_3 . Un exceso de cromo puede conducir a la formación de fases secundarias indeseables tales como μ y B2. la fase μ se considera una fase TCP (por sus siglas en inglés) indeseable en esta aleación que podría precipitar intergranular e intragranularmente. Uno de los ejemplos de trabajo descritos a continuación que contenía más de 10 % de cromo mostraba una cantidad considerable de esos precipitados (ver la Figura 1). La fase μ también afecta negativamente a las propiedades mecánicas a alta temperatura de esta aleación durante la exposición a largo plazo. La fase μ también afecta negativamente a la resistencia a la corrosión y a la oxidación que proporciona la aleación de acuerdo con esta invención.

Adicionalmente, se observó que cuando la cantidad de cromo es mayor a aproximadamente 9,8 % aproximadamente, se reduce la temperatura de solvus de γ' . Ese efecto disminuye la capacidad de refuerzo de esta aleación a temperaturas mayores a 1000 °C [1832 °F]. Por todas las razones anteriores, el cromo está limitado a no más de 9,8 % en esta aleación, por ejemplo, no más de 9,5 % o 9,0 %.

El níquel se combina con el aluminio y el titanio disponibles para formar la fase de refuerzo γ' a base de níquel durante el tratamiento térmico de la aleación. El níquel también estabiliza la fase γ' a base de cobalto y ajusta el desajuste γ/γ' a un rango más beneficioso. El desajuste γ/γ' es un parámetro conocido por las personas expertas en la técnica y se define por la relación siguiente: $((\text{parámetro de red del precipitado} - \text{parámetro de red de la matriz de aleación}) + (\text{parámetro de red de la matriz de aleación})) \times 100 \%$. Es necesaria una interfase coherente entre el material matriz γ y los precipitados γ' para obtener una microestructura estable y se produce cuando el valor absoluto del parámetro de desajuste γ/γ' es lo más pequeño posible. Por las razones descritas anteriormente, la aleación de esta invención contiene al menos 34,00 % de níquel. Dado que las adiciones de níquel disminuyen la cantidad de cobalto en el equilibrio de la aleación, un exceso de níquel reducirá los beneficios de tener cobalto como principal elemento de aleación en esta aleación. Por consiguiente, la aleación contiene no más de aproximadamente 45,00 % y preferiblemente no más de aproximadamente 41,00 % de níquel.

La aleación puede contener hasta aproximadamente 1,50 % de circonio, lo que favorece la resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas de la aleación. Al menos aproximadamente 0,02 % de circonio está presente en la aleación para obtener el beneficio deseado. Preferiblemente, la aleación no contiene más de aproximadamente 1,00 % de circonio. La aleación de esta invención también puede contener hasta aproximadamente 0,20 % de boro, que contribuye a la fuerza de bordes del grano y a la resistencia a la oxidación que proporciona la aleación. Al menos aproximadamente 0,02 % de boro está presente para esos fines. Preferiblemente, la aleación no contiene más de aproximadamente 0,10 % de boro. La aleación puede contener opcionalmente hasta aproximadamente 2,50 % de niobio, que beneficia la fuerza a temperaturas elevadas proporcionada por la aleación por el refuerzo por solución sólida y al ser combinada con el níquel para formar la fase de refuerzo γ'' . Sin embargo, un exceso de niobio puede resultar en la formación de fases secundarias indeseables tales como las fases μ y Laves. Por lo tanto, se prefiere que la aleación contenga no más de aproximadamente 2,00 % de niobio.

El hafnio es un fuerte formador de carburo de tipo MC. Cuando está presente, forma HfC fino que libera al wolframio y al titanio de la formación de carburo MC y hace que estos elementos estén disponibles para la fase principal de refuerzo gamma prima. Una pequeña cantidad de hafnio también favorece la formación de bordes de grano dentados (enrevesados) que mejoran las propiedades de rotura por tensión y vida a fatiga por permanencia que proporciona la aleación. Una cantidad pequeña pero efectiva de Hf aumenta la resistencia a la corrosión a alta temperatura y a la sulfuración en esta aleación. Se ha descubierto que un exceso de hafnio puede reducir considerablemente la temperatura de solidificación, lo que lleva a una fusión incipiente cuando la aleación se trabaja en caliente. Por lo tanto, la aleación no contiene más de aproximadamente 1,50 % y preferiblemente no más de aproximadamente 0,50 % de hafnio.

En esta aleación también puede haber hasta aproximadamente 2,50 % de molibdeno en sustitución de parte del wolframio para reducir la densidad de la aleación. El molibdeno también mejora la resistencia a la fluencia de la aleación. Sin embargo, preferiblemente, la aleación no contiene más de aproximadamente 2,00 % de molibdeno para evitar la formación de fases no deseadas tales como μ y $D0_{19}$. Esta aleación puede contener además hasta aproximadamente 1,50 % de silicio para promover la formación de una capa superficial protectora durante la oxidación a temperatura elevada de la aleación. Un exceso de silicio puede resultar en el desprendimiento de la capa protectora de oxidación. Por lo tanto, la aleación preferiblemente no contiene más de aproximadamente 1,00 % de silicio.

El resto de la aleación es cobalto y las impurezas usualmente encontradas en grados comerciales de superaleaciones contempladas para servicios similares. Preferiblemente, la aleación contiene aproximadamente 35,00-43,00 % de cobalto.

Los elementos anteriores y sus rangos de porcentaje en peso se seleccionan para proporcionar una combinación novedosa de propiedades. Como se ha indicado anteriormente, la aleación está diseñada para proporcionar una temperatura de solvus γ' mayor a aproximadamente 1050 °C [1922 °F], de modo tal que la aleación pueda proporcionar una alta fuerza y una buena resistencia a la fluencia cuando se usa a temperaturas de operación más altas que las usadas actualmente en turbinas de gas y motores a reacción. La composición de la aleación también se selecciona para garantizar que las fases secundarias indeseables, tales como las fases $D0_{19}$, B2, μ y Laves, se disuelvan a temperaturas significativamente más bajas que las fases de refuerzo γ' . Con el fin de lograr una alta fuerza a temperaturas elevadas, la aleación está diseñada para proporcionar más de aproximadamente 45 % en volumen de las fases de refuerzo γ' en la condición tratada en solución y endurecida por envejecimiento. La composición de la aleación se diseña además para proporcionar una ventana de trabajabilidad en caliente que sea mayor a aproximadamente 110 °C [200 °F]. La ventana de trabajabilidad en caliente se define como la diferencia entre la temperatura de solvus de γ' y la temperatura de solidus. Representa el rango de temperaturas en donde

la aleación se puede trabajar fácilmente en caliente.

No se requieren técnicas especiales de fusión para producir la aleación de esta invención. Preferiblemente, la aleación se funde por fusión por inducción en vacío (VIM, por sus siglas en inglés) y se refina por refundición con electrodos consumibles, tal como la refundición por electroescoria (ESR, por sus siglas en inglés) y/o la refundición por arco en vacío (VAR, por sus siglas en inglés). Para aplicaciones críticas, se puede usar un proceso de triple fusión compuesto por VIM + ESR + VAR. El lingote refundido se trabaja típicamente en caliente hasta alcanzar una forma y un tamaño intermedios. Para obtener las propiedades mecánicas óptimas, así como la estabilidad a largo plazo a alta temperatura, esta aleación se procesa preferiblemente de forma termomecánica. Más específicamente, el lingote fundido se calienta a una temperatura que se selecciona para proporcionar la homogeneización de la química de la aleación dentro del lingote. La temperatura de homogeneización se selecciona principalmente basada en la composición química del lingote de aleación y preferiblemente es no menor a aproximadamente 1120 °C [2050 °F]. El tiempo a temperatura para cada paso seleccionado basado en el tamaño del lingote.

Una vez completado el ciclo de homogeneización, el material se trabaja en caliente preferiblemente a partir de una temperatura no mayor a aproximadamente 1205 °C [2200 °F]. Se puede aplicar subsecuentemente un proceso de conformado en caliente al material de aleación para deformarlo adicionalmente. El paso adicional de conformado en caliente, que puede incluir una o más de las técnicas de prensado, forjado, laminado en caliente, perfilado o una técnica similar de trabajo en caliente, se realiza a partir de una temperatura inicial igual o cercana a la temperatura de solvus de γ' . El paso adicional de conformación en caliente imparte una cantidad suficiente de cepa a una velocidad de deformación adecuada para lograr la microestructura deseada. Preferiblemente, la temperatura de conformación en caliente de la palanquilla es no mayor a aproximadamente 1120 °C [2050 °F]. Los inventores han descubierto que la combinación de la nueva química y el proceso termomecánico proporciona una estructura de grano fino con un número de tamaño de grano de 6 a 12 de ASTM. Preferiblemente, la aleación se caracteriza por un número de tamaño de grano mayor a 8. La aleación también se puede trabajar en frío hasta un grado limitado después del proceso termomecánico.

Los productos de la aleación, tales como barras, palanquillas, flejes, alambres y varillas, se someten a tratamiento térmico para desarrollar la gran fuerza que caracteriza a la aleación. A este respecto, la aleación se trata en solución a una temperatura de 871 a 1260 °C [1600 a 2300 °F] por 0,1 a 100 horas y posteriormente se endurece por envejecimiento en uno o varios pasos a una temperatura de 482 a 871 °C [900 a 1600 °F] por 0,1 a 100 horas. Los parámetros de temperatura, tiempo y enfriamiento para el tratamiento en solución y el tratamiento de endurecimiento por envejecimiento variarán dependiendo del tamaño de la sección transversal del material de aleación y de la combinación de fuerza, rotura por tensión y resistencia a la fluencia requerida para la aplicación contemplada para la aleación.

Las propiedades mecánicas proporcionadas por la aleación de esta invención superan las propiedades típicas proporcionadas por las superaleaciones basadas en Ni conocidas, como Waspaloy, INCONEL® 718, y otras, a temperaturas mayores a 650 °C [1200 °F]. La combinación superior de propiedades mecánicas a tales temperaturas hace que la aleación de esta invención sea adecuada para su uso en la próxima generación de turbinas de gas y motores a reacción.

La buena estabilidad de los microconstituyentes reforzantes, principalmente γ' , se refleja en unas propiedades mecánicas estables después de la exposición a temperaturas de 815 °C [1500 °F] o mayores por al menos 1000 horas. Esta característica particular de la presente aleación resulta en una mayor vida útil de las piezas y componentes fabricados con la aleación. Adicionalmente, la resistencia a la oxidación a alta temperatura de la presente invención es superior a las superaleaciones comerciales conocidas basadas en Ni. Después de 600 horas de pruebas cíclicas a 800 °C [1472 °F], 1000 °C [1832 °F] y 1100 °C [2012 °F], la aleación de acuerdo con esta invención proporciona una mejor resistencia a la oxidación que resulta en una menor pérdida de masa y así, a una vida más larga en servicio a temperatura elevada.

Ejemplos de trabajo

Para demostrar la novedosa y ventajosa combinación de propiedades que proporciona la aleación de esta invención, se fundieron al vacío seis (6) series de 18,14 kg [40 libras]. Los porcentajes en peso de las series se indican en la tabla siguiente. Los ejemplos siguientes son ejemplos comparativos: EX-2969 y EX-3078.

	Cr	Ni	Co	Al	W	Ti	Ta	Zr	B	C	Si
EX-2969	9,08	36,01	41,68	4,29	6,35	2,52	---	---	---	---	---
EX-3015	8,59	34,05	38,77	4,1	11,91	1,31	1,18	0,05	0,01	0,039	0,01
EX-3031	8,91	40,11	35,76	4,25	9,13	1,65	0,02	0,05	0,009	0,033	0,03
EX-3033	8,7	34,44	39,05	4,09	11,95	1,62	0,01	0,05	0,011	0,032	0,03
EX-3121	8,85	38,92	35,91	4,23	9,82	1,62	0,53	0,05	0,01	0,046	0,01
EX-3078	13,82	37,82	34,09	4,03	8,65	1,56	---	0,06	0,009	0,029	0,02

Los lingotes de los ejemplos se homogeneizaron por 24 horas y posteriormente se forjaron en caliente hasta obtener barras cuadradas de 2,54 cm² [1,0 pulgada]. Las muestras estándar para las pruebas de tracción se mecanizaron a partir de piezas en bruto cortadas de las barras. Las muestras de tracción de cada ejemplo se recocieron por solución a 1093,33 °C [2000 °F] por 1 hora, se templaron en aceite y posteriormente se envejecieron a 787,78 °C [1450 °F] por 24 horas antes de realizar la prueba.

Ejemplo EX-3121

Se prepararon especímenes metalográficos del material de EX-3121 a partir del material en barra y se examinaron para determinar la microestructura del material en la condición tratada térmicamente después del trabajo en caliente. La Figura 2 muestra la estructura de grano fino (tamaño de grano número 11 de ASTM) del material de EX-3121.

Ejemplos EX-3015 y EX-3031

Se obtuvieron muestras del material de las barras del Ejemplo EX-3015 para analizar la microestructura. La Figura 3 es una imagen de microscopía electrónica de barrido con cañón de emisión de campo (FEG-SEM) de la microestructura del material del Ejemplo EX-3015 en la condición de envejecido. En la Figura 3 se puede ver que el material tiene una microestructura consistente en una matriz de fase γ con una cantidad sustancial de partículas γ' de tamaño submicrónico que están uniformemente dispersas dentro del material de la matriz.

Las pruebas de tracción de las muestras de los ejemplos EX-3015, EX-3031 y EX-3121 se realizaron a 24 °C [76 °F], 593 °C [1100 °F], 704 °C [1300 °F], 760 °C [1400 °F], 815 °C [1500 °F] y 870 °C [1600 °F]. En la Figura 4 se presentan gráficos del límite de fuerza proporcionado por los ejemplos EX-3015, EX-3031 y EX-3121 a cada temperatura de prueba. A modo de comparación, en la Figura 4 también se muestra una gráfica del límite de fuerza de muestras preparadas de forma similar de la aleación Waspaloy. De la Figura 4 se desprende fácilmente que los límites elásticos de los ejemplos EX-3015, EX-3031 y EX-3121 son significativamente mayores al límite de fuerza del material Waspaloy, particularmente a temperaturas mayores a 600 °C [1112 °F].

Se probó la velocidad de oxidación de las muestras de EX-3015 en comparación con muestras preparadas de forma similar de Waspaloy. La Figura 7 muestra los índices de oxidación de la muestra de material del Ejemplo EX-3015 y de las muestras de Waspaloy.

Ejemplo EX-3033

Las muestras de prueba envejecidas de EX-3033 se sometieron a ensayos de tracción a 704 °C [1300 °F] y 815 °C [1500 °F] y proporcionaron un límite de fuerza de 791 MPa [114,7 ksi] a la primera temperatura y un límite de fuerza de 720,5 MPa [104,5 ksi] a la segunda temperatura. Adicionalmente, se colocó un conjunto de cupones de prueba en un horno a 704 °C [1300 °F] y se mantuvo en condición isotérmica por 1000 horas. Un segundo conjunto de cupones de prueba se colocó en un horno que funcionaba a 815 °C [1500 °F] y se mantuvo en una condición isotérmica por 1000 horas. Después las 1000 horas de exposición a las temperaturas descritas, se mecanizaron muestras de tracción a partir de las probetas y se sometieron a ensayos de tracción a la misma temperatura a la que habían sido expuestas, nominalmente 704 °C [1300 °F] y 815 °C [1500 °F]. Las muestras probadas a 704 °C [1300 °F] proporcionaron un límite de fuerza de 789,5 MPa [114,5 ksi] y las probadas a 815 °C [1500 °F] 738 MPa [107,0 ksi]. Estos resultados muestran que la aleación de acuerdo con esta invención es muy estable durante la exposición a largo plazo a altas temperaturas, lo que garantiza un rendimiento muy fiable en servicio. Los resultados de las pruebas de tracción a temperatura elevada se presentan gráficamente en las Figuras 5A y 5B.

Ejemplo comparativo EX-2969

Se probó la resistencia a la oxidación a alta temperatura del Ejemplo EX-2969. Se prepararon muestras cilíndricas de 0,5" [12,65 mm] de altura y 0,5" [12,65 mm] de diámetro a partir de las barras de 2,54 cm [1,0 pulgada] y se les dio un acabado superficial con pulimento de grano 400. Además, se prepararon muestras adicionales en condiciones de tratamiento térmico a partir de Waspaloy disponible en el mercado. Todas las muestras se colocaron en crisoles abiertos y posteriormente se expusieron a una oxidación cíclica a 600 °C, 800 °C, 1000 °C y 1100 °C por un total de 600 horas. Después de cada ciclo de 50 horas, las muestras se dejaron enfriar cubiertas por una tapa de cerámica para prevenir la pérdida de material desprendido. Después de las exposiciones cíclicas, todas las muestras mostraban una capa continua de Al₂O₃ adherida al metal base y debajo de óxidos de otros metales. Se sabe que el Al₂O₃ con estructura de corindón proporciona una barrera protectora contra la difusión adicional de iones de oxígeno en el metal, y por lo mismo reduce la tasa de oxidación del metal a altas temperaturas. La acción protectora del Cr₂O₃, el otro óxido con estructura de corindón, cesa por encima de 982,22 °C [1800 °F] porque a esta temperatura y en presencia de oxígeno, el Cr₂O₃ puede reaccionar para dar CrO₃, que es menos protector y más volátil.

La capa protectora continua de óxido de aluminio no se forma espontáneamente en todas las aleaciones que

portan aluminio. Por lo tanto, es necesario equilibrar los elementos constitutivos para controlar la movilidad del anión oxígeno y permitir la formación de la capa continua. De lo contrario, se forma una capa discontinua de óxido de aluminio que expone los límites de grano a una mayor oxidación. La Figura 6 muestra un mapa EDS del material del Ejemplo EX-2969 que muestra la presencia de la capa continua de óxido de aluminio unido a la aleación base y a otros óxidos (por ejemplo, óxido de Cr, óxido de Ti y óxido de W).

Ejemplo comparativo EX-3078

El ejemplo EX-3078 tiene mayor Cr (13,82 %) en comparación con los otros ejemplos que están en un rango de 8,5 % a 8,98 %. Se descubrió que la mayor cantidad de Cr en el ejemplo EX-3078 estabiliza la fase μ deletérea dentro de los rangos de temperatura de tratamiento térmico, tal como predice el software THERMO-CALC® y se muestra en la Figura 8. La Figura 8 muestra que la solubilidad máxima del Cr en la composición química preferida de la aleación de acuerdo con la presente invención es de aproximadamente 9,8 % y se produce a una temperatura de 940 °C. El tratamiento térmico de envejecimiento para precipitar la fase gamma prima en esta aleación se lleva a cabo a temperaturas menores a 850 °C, lo que inducirá la precipitación de la fase μ . Este hallazgo fue confirmado por microscopía óptica, como se muestra en las Figuras 1A-1C, que muestran una precipitación sustancial de la fase μ en la matriz de aleación y en los límites de grano después de la exposición a temperaturas de 704 °C [1300 °F] (Figura 1A), 760 °C [1400 °F] (Figura 1B) y 815,5 °C [1500 °F] (Figura 1C). Como resultado de estos hallazgos, la aleación contiene preferiblemente menos de 9 % de cromo.

A la vista de la divulgación anterior, se puede observar que la superaleación de base cobalto-níquel de acuerdo con la presente invención proporciona una novedosa combinación de propiedades que incluyen una buena fuerza y ductilidad a temperaturas mayores a las temperaturas de operación actualmente conocidas de turbinas de gas y motores a reacción. Asimismo, la microestructura de la aleación es estable a tales temperaturas que la exposición a largo plazo a dichas temperaturas (por ejemplo, a 815,5 °C [1500 °F]) no degrada la fuerza y ductilidad proporcionadas por la aleación. A este respecto, la composición de la aleación está equilibrada para inhibir la formación de fases TCP indeseables tal como la fase μ . La aleación de acuerdo con esta invención también proporciona una buena resistencia a la oxidación a tales temperaturas porque forma una capa protectora continua que contiene Al_2O_3 y Cr_2O_3 en su superficie. Además, la aleación se puede procesar termomecánicamente para proporcionar una microestructura de grano fino y lograr la combinación deseada de fuerza y ductilidad que caracterizan a esta aleación.

Los términos y expresiones empleados en esta memoria descriptiva se usan como términos descriptivos y no limitantes. Se reconoce que varias modificaciones son posibles dentro de la invención descrita y reivindicada en la presente.

REIVINDICACIONES

1. Una superaleación endurecible por precipitación, a base de cobalto-níquel, que comprende en porcentaje en peso:

5

C	0,01 a 0,15
Cr	7,00 a 9,8
Ni	34,00 a 45,00
W	3,00 a 12,00
Ti	0,50 a 2,00
Al	3,00 a 7,00
Nb	hasta 2,50
Ta	hasta 6,00
Hf	hasta 1,50
Zr	hasta 1,50
B	hasta 0,20
Mo	hasta 2,50
Si	hasta 1,50

el resto es cobalto e impurezas usuales.

2. La aleación de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene al menos 0,50 % de tántalo.

10

3. La aleación de acuerdo con la reivindicación 2, que contiene no más de 0,50 % de hafnio.

4. La aleación de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene, en porcentaje en peso:

C	0,02 a 0,10
Ni	34,00 a 41,00
Ti	0,60 a 2,00
Ta	0,50 a 5,00
Nb	hasta 2,00
Hf	hasta 0,50
Zr	hasta 1,00
B	hasta 0,10
Mo	hasta 2,00; y
Si	hasta 1,00.

15

5. La aleación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que contiene, en porcentaje en peso:

Ta	2,00 a 5,00;
Al	3,00 a 5,00; y
Hf	hasta 0,5.

6. Un artículo fabricado con la aleación reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la aleación tiene un tamaño de grano no mayor al número 6 de ASTM.

20

7. El artículo de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la aleación tiene un tamaño de grano no mayor al número 8 de ASTM.

8. Un artículo fabricado con la aleación reivindicada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene una capa superficial protectora continua que comprende Al_2O_3 .

25

DIBUJOS

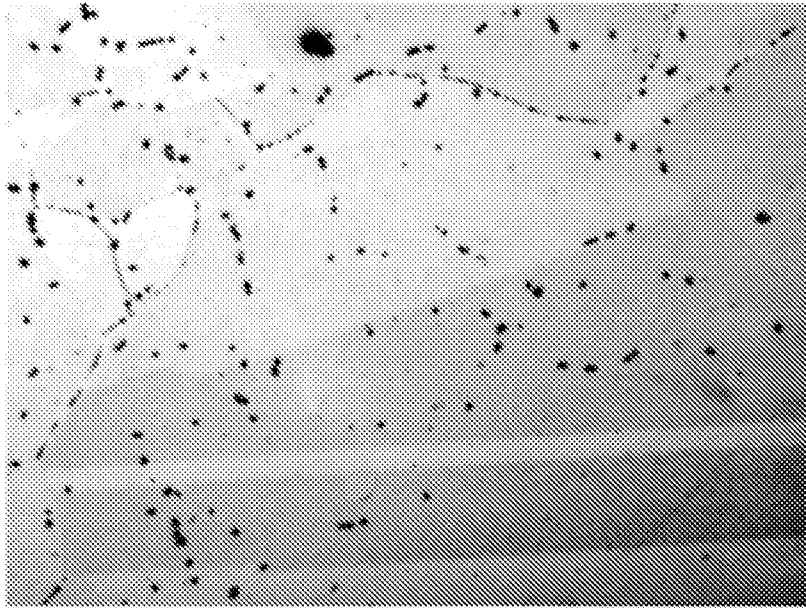


FIGURA 1A

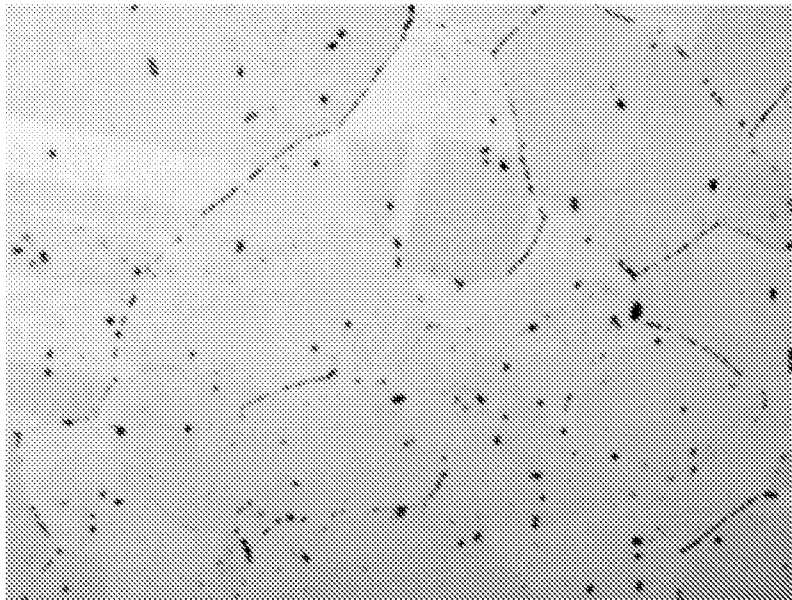


FIGURA 1B

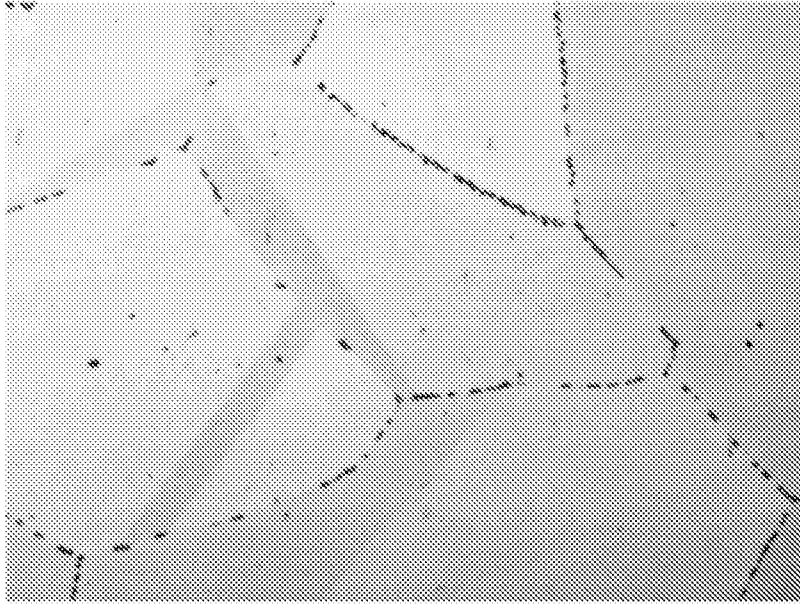


FIGURA 1C

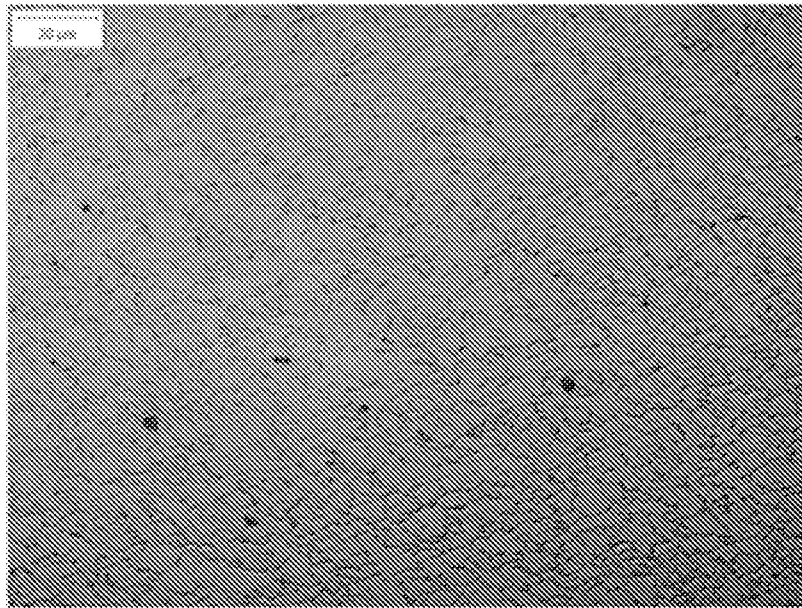


FIGURA 2

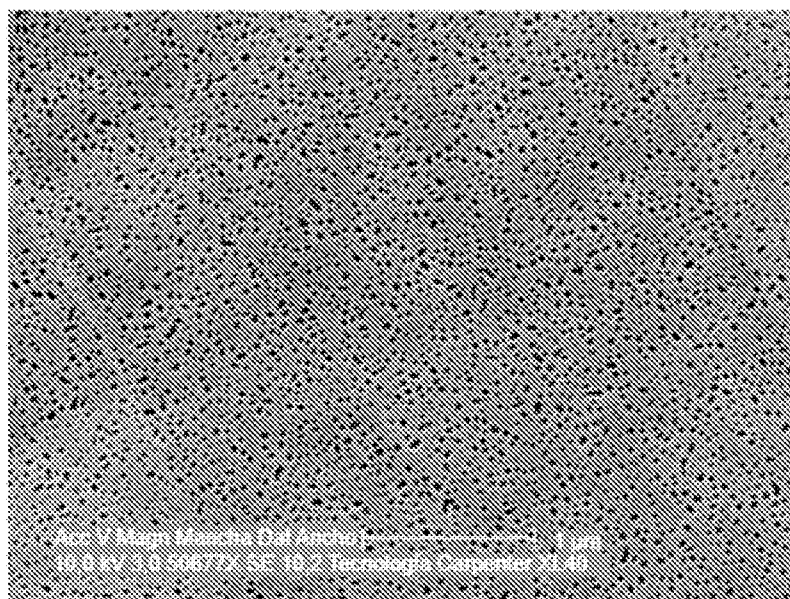


FIGURA 3

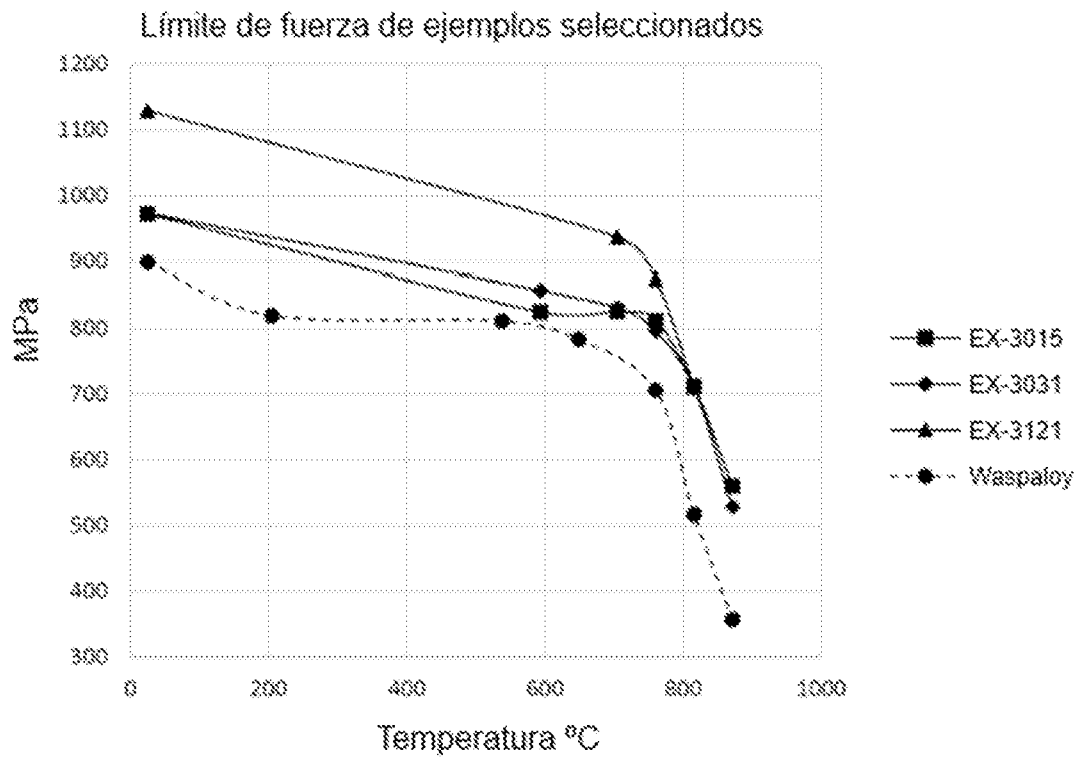


FIGURA 4

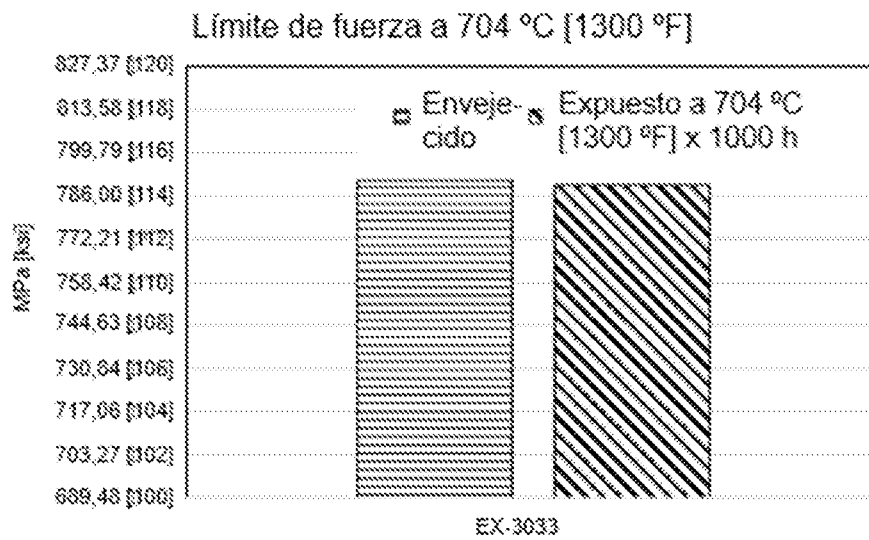


FIGURA 5A

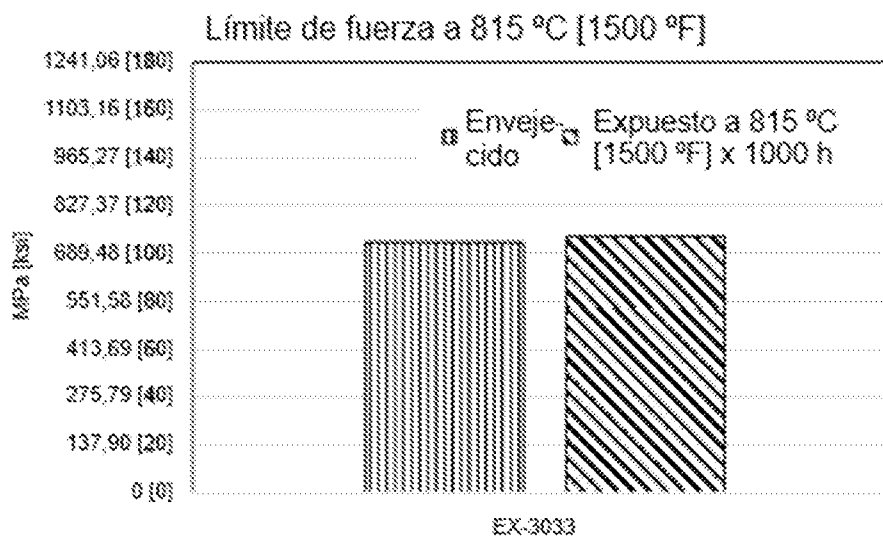


FIGURA 5B

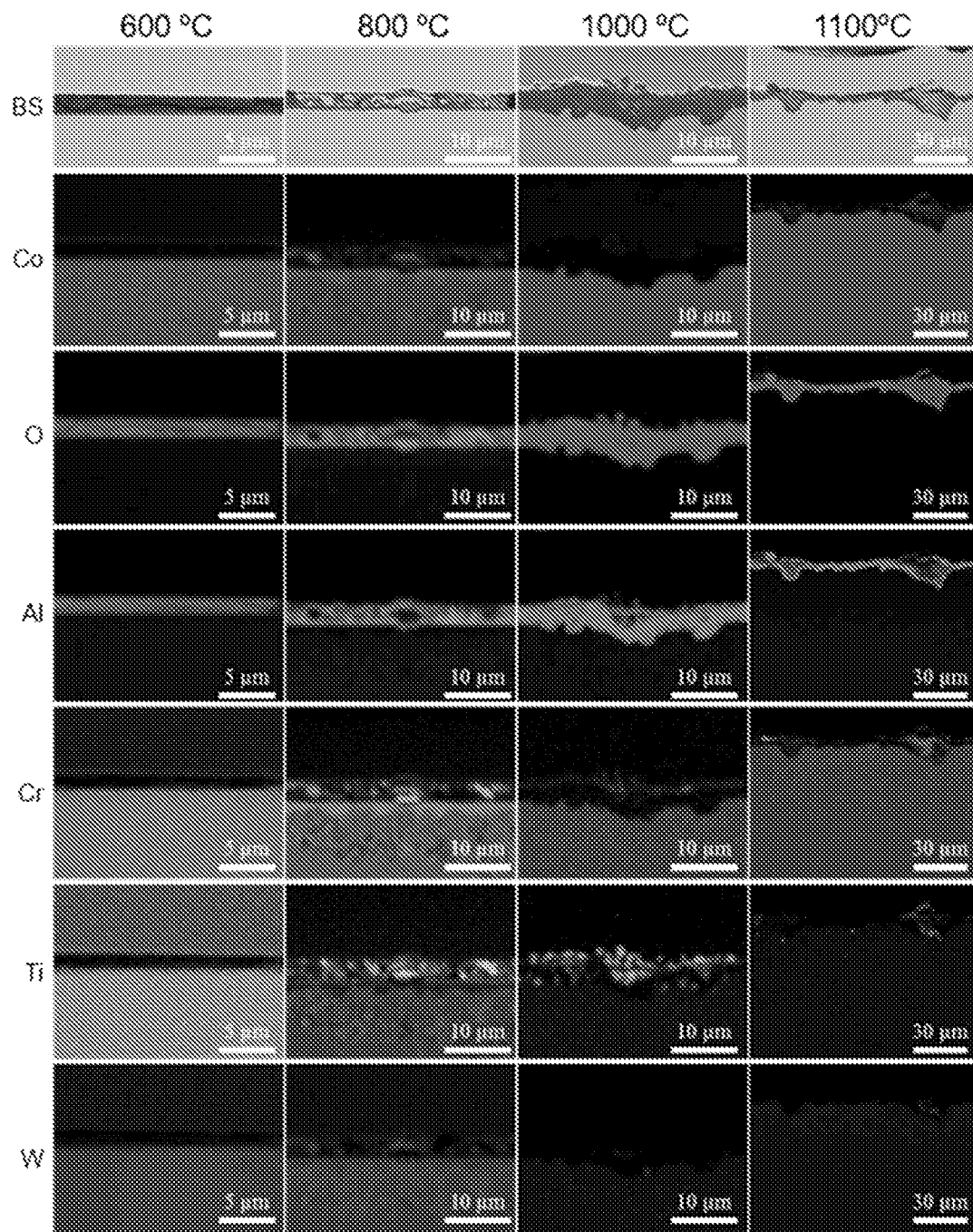


FIGURA 6

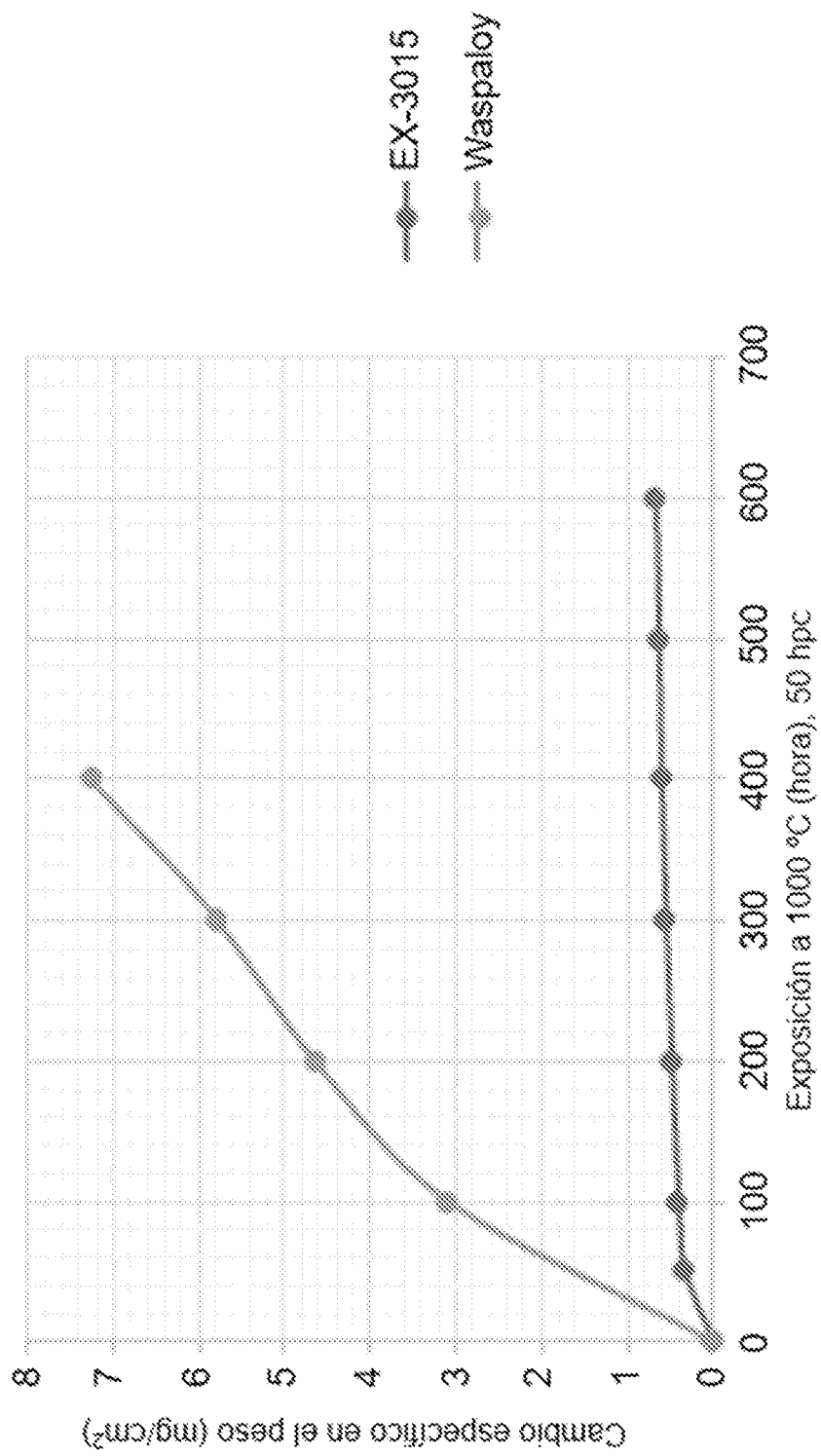


FIGURA 7

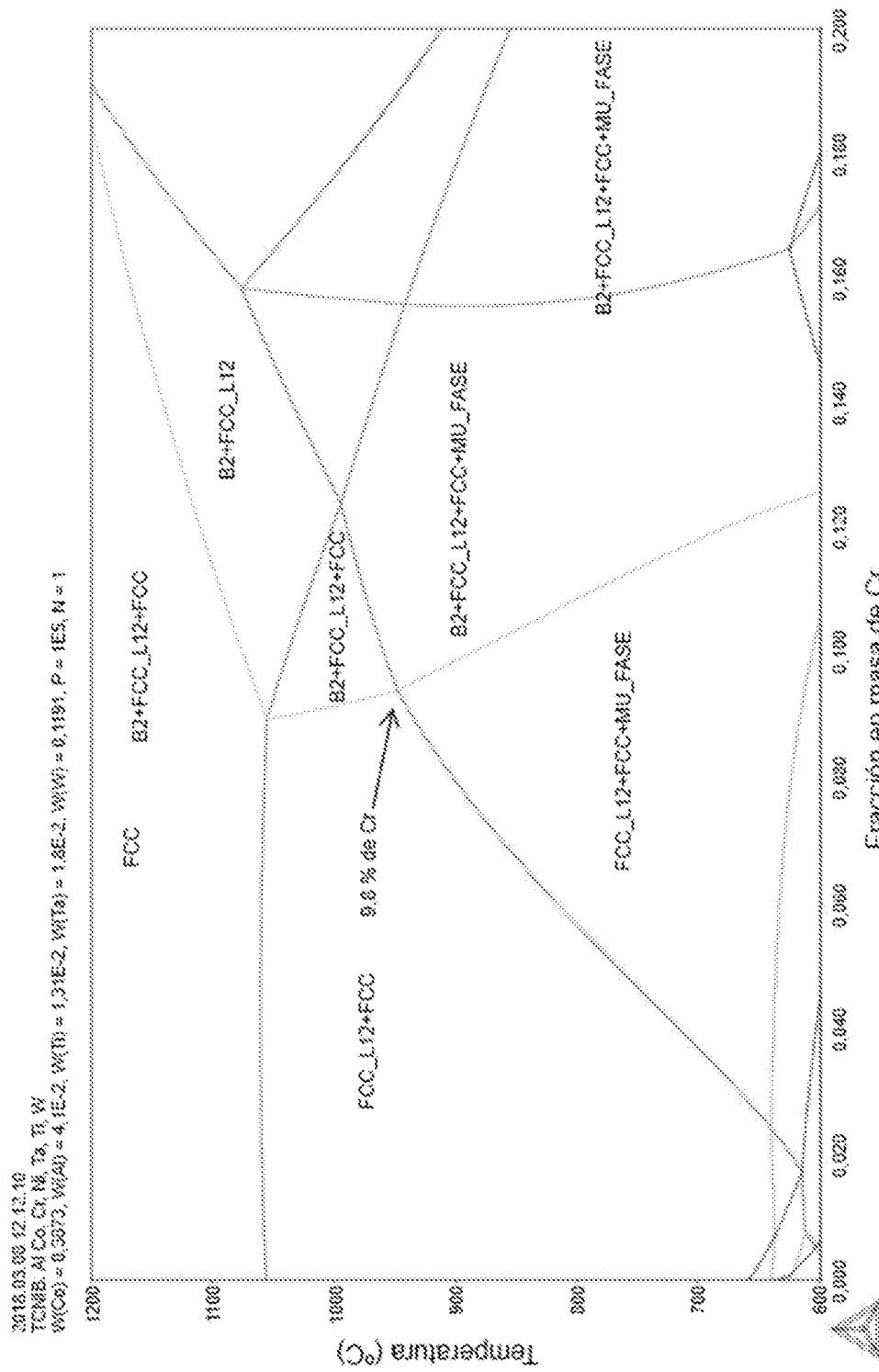


FIGURA 8