



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 101 301**

51 Int. Cl.:
C22C 19/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **93904252 .9**

96 Fecha de presentación : **26.02.1993**

97 Número de publicación de la solicitud: **0628088**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.12.1994**

54 Título: **Aleaciones de níquel y molibdeno.**

30 Prioridad: **02.03.1992 US 844087**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.07.1997**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **19.06.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **19.06.2009**

73 Titular/es: **HAYNES INTERNATIONAL, Inc.**
1020 West Park Avenue, P.O. Box 9013
Kokomo, Indiana 46904-9013, US

72 Inventor/es: **Klarstrom, Dwaine Leroy**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 101 301 T5

ES 2 101 301 T5

DESCRIPCIÓN

Aleaciones de níquel y molibdeno.

5 **Campo de la técnica**

Esta invención se refiere generalmente a composiciones de aleaciones de base de níquel y, más específicamente, a un grupo de aleaciones de base de níquel que contiene más de 19 pero menos de 22 por ciento de átomos de molibdeno, en combinación con cantidades bajas pero críticas de otros ciertos elementos aleantes de sustitución que proporcionan estabilidad térmica a la estructura metalúrgica.

Antecedentes de la técnica

Al principio del siglo veinte, se apreció que la adición de cantidad sustanciales (por encima de 15 por ciento) de molibdeno a níquel mejoraba apreciablemente la resistencia del níquel a la corrosión reduciendo ácidos tales como los ácidos acético, clorhídrico o fosfórico. Sin embargo, con cantidades crecientes de molibdeno, las aleaciones se hacían mucho más difíciles, si no imposible, de tratar en las conformaciones comunes. Por lo tanto, la primera aleación disponible en el comercio de este tipo, denominada simplemente aleación "B", contenía aproximadamente 18 ó 19 por ciento de molibdeno (todas las concentraciones en la presente memoria descriptiva están expresadas en porcentajes atómicos) junto con cantidades significativas (7 a 12 por ciento) de hierro (principalmente del usado para hierro-molibdeno en el procedimiento de fabricación, pero también a menudo se añade para reducir costes) así como diversos porcentajes de adiciones ocasionales o impurezas que incluyen carbono, manganeso y silicio. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 1.710.445 concedida en 1929 como un precedente del titular de la presente invención.

Aunque estas aleaciones eran relativamente fáciles de fundir en conformaciones, se encontró una gran dificultad en su tratamiento en caliente en placas y láminas para la elaboración posterior de recipientes químicos, conductos y similares. Durante los años cuarenta, el autor del desarrollo de la aleación B, Haynes Stellite Co., continuó trabajando en la mejora de este grupo de aleaciones y, entre otras cosas, determinó que el cobre era uno de los elementos más perjudiciales para la capacidad de tratamiento en caliente. Como se describe en la patente de EE.UU. n° 2.315.497, la velocidad de corrosión no se vi afectada manteniendo el contenido de cobre por debajo de aproximadamente 0,15 por ciento. Por lo tanto, incluso hoy, el cobre se mantiene tan bajo como sea posible y, preferentemente, por debajo de aproximadamente 0,5 por ciento.

Tales aleaciones tenían una buena resistencia a la corrosión en húmedo por ácidos no oxidantes en la medida en que se evitaba la formación de precipitados de segunda fase. Tales precipitados, que habitualmente forman consigo contornos granulares en las zonas afectadas por el calor durante la soldadura, favorecen una rápida corrosión intergranular agotando las zonas adyacentes de molibdeno. Por tanto, todas las estructuras soldadas necesitaban un tratamiento solubilizante o estabilizante con calor (por ejemplo, 1100°C durante una hora) seguido de un rápido enfriamiento para suprimir tal corrosión. Este efecto se expone más en detalle en las patentes de EE.UU. n° 2.237.872 y 2.959.480.

Como tal tratamiento con calor es caro e incluso imposible para estructuras soldadas grandes, se han hecho muchos intentos para mejorar la aleación básica "B" para estabilizar o incluso evitar tales precipitados perjudiciales.

Durante los años 50, se emprendió un estudio extensivo en Inglaterra por G.N. Flint quien, como se expone en diversas publicaciones y patentes (véase la patente británica n° 810.089 y la patente de EE.UU. n° 2.959.480), encontró que los precipitados perjudiciales eran carburos del tipo M_6C (ya sea Ni_3Mo_3C o Ni_2Mo_4C) que se disolvieron por exposición a temperaturas por encima de 1200°C durante la soldadura, y posteriormente volvieron a precipitar en contornos granulares durante el enfriamiento.

Flint concluyó que, aunque no es práctico rebajar el contenido de carbono lo suficiente para evitar todos los carburos, es ventajoso rebajar los niveles de hierro y silicio para aumentar su solubilidad en alguna medida. De forma más importante, explicó también que el carbono en exceso podría ser estabilizado mediante la adición de diversos porcentajes de vanadio y/o niobio que podrían formar carburos estables de tipo MC que serían más resistentes que el M_6C a la disolución y posterior re-precipitación en los contornos granulares después de la soldadura. Por tanto, tal material se explicó que estaba sustancialmente exento de corrosión intergranular en el estado reblandecido y soldado. Sin embargo, se apreció que se podría inducir una corrosión adyacente a la soldadura mediante un tratamiento con calor "sensibilizante" a 650°C. Este hecho no se apreció hasta más tarde.

Una versión comercial de la aleación de Flint se introdujo en la mitad de los años 60 como la aleación HASTELLOY® B-282, pero fue retirada pronto del mercado cuando se demostró que adolecía no solamente de una corrosión intergranular grave, sino también velocidades generales de corrosión más elevadas que la antigua aleación B. Generalmente se cree que la diferencia de rendimiento entre las muestras de laboratorio de Flint y las estructuras forjadas comerciales era debido a los niveles mucho más elevados de impurezas en las aleaciones comerciales (particularmente silicio y manganeso) en combinación con los tiempos más largos a temperaturas más elevadas requeridos por el procedimiento normal de fabricación.

En aproximadamente la misma época, Otto Junker, en Alemania, adaptó los descubrimientos de Flint sobre la regulación de carburos para fundir aleaciones que tenían niveles muy bajos de carbono, silicio, hierro y otras impurezas

ES 2 101 301 T5

(por ejemplo, manganeso) y sin vanadio (véase la patente británica nº 869.753). Las versiones forjadas de esta aleación se desarrollaron por el titular de la presente invención, y se comercializaron bajo la marca aleación HASTELLOY B-2, en lugar de la aleación retirada B-282.

5 Durante los últimos años 30, la mayoría de los intentos de mejorar el rendimiento de la aleación B-2 incluyeron reducir el nivel total de impurezas introducidas durante el procedimiento de fusión. (Aunque unos pocos inventores han tratado de añadir un elemento mágico, ninguna de tales aleaciones ha sido comercialmente aceptable. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 3.649.255 que añade B y Zr). La actual aleación B-2 es generalmente resistente a la
10 corrosión intergranular provocada por la precipitación de carburos, pero todavía requiere un tratamiento de recocido con calor después de otras ciertas operaciones de fabricación.

Es conocido ahora que incluso las aleaciones de Ni-Mo relativamente puras pueden desarrollar segundas fases complejas después de exponerse a temperaturas en el intervalo de 600-800°C. Tales fases no son compuestos que
15 contienen otros elementos (como los precipitados de carburos) sino en su lugar, diferentes microestructuras cristalinas, tales como las fases intermetálicas ordenadas Ni₂Mo, Ni₃Mo y Ni₄Mo. Tales fases son muy quebradizas y proporcionan una fácil propagación de grietas a lo largo de los contornos granulares. Adicionalmente, tales fases provocan que la matriz adyacente resulte agotada en molibdeno y tenga así una inferior resistencia a la corrosión que la matriz fcc distante desordenada, lo que explica la “sensibilización” apreciada por Flint después de su tratamiento con calor de la
20 aleación B a 650°C.

Aunque se puede tolerar algún aumento en las velocidades de corrosión en la mayoría de las aplicaciones, el resquebrajamiento grave por envejecimiento debido a la reacción de ordenación da lugar a menudo a fallos catastróficos en las estructuras sometidas a tensiones (tal como recipientes tratados en frío o soldados) expuestas a estas tempera-
25 turas incluso durante un tiempo corto. Las cinéticas de la reacción de ordenación en la aleación B-2 son muy rápidas, comparadas con la ordenación en aleaciones más bajas en molibdeno. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 4.818.486 describe una aleación de Ni-Mo-Cr con aproximadamente 17 por ciento en átomos de molibdeno, que se dice que tiene “excelentes características de ordenación después de un tiempo de envejecimiento de solamente 24 horas”.

La patente de EE.UU. nº 3.649.255 describe una aleación de níquel-molibdeno que tiene una resistencia a la
30 corrosión y resistencia al impacto mejoradas a temperatura ambiente y por debajo. Estas propiedades resultan de tener cantidades insignificantes de carbono y silicio en la aleación (hasta 0,1 por ciento) y de controlar estrechamente las pequeñas cantidades de vanadio, boro y circonio presentes.

Debe ser evidente a partir de lo que antecede que ha habido una necesidad mucho tiempo apreciada en la técnica
35 de una aleación de base de níquel, con alto contenido de molibdeno, que no exhiba un rápido resquebrajamiento de contornos granulares, inducido por la ordenación, y, preferentemente, sin sacrificio en la resistencia a la corrosión.

Sumario de la invención

40 El objetivo de la presente invención es superar las desventajas de la técnica anterior así como ofrecer otras ciertas ventajas proporcionando un nuevo grupo de aleaciones de base de níquel, con alto contenido de molibdeno, que tienen la fórmula general Ni_aMo_bX_cY_dZ_e en la cual:

45 “a” es entre 73,5 y 76,5 por ciento en átomos de níquel;

“b” es más de 19, pero menos de 22 por ciento en átomos de molibdeno;

50 “X” es dos o más elementos aleantes de sustitución de cromo, wolframio, manganeso, hierro o cobalto, en cantidades “c” que son al menos dos por ciento en átomos en total, pero que no sobrepasan cinco por ciento en átomos para uno cualquiera de tales elementos;

“Y” es uno o más elementos aleantes de sustitución opcionales de aluminio, cobre, silicio, titanio, vanadio o circonio en cantidades “d” que no sobrepasan uno por ciento en átomos para uno cualquiera de tales elementos;

55 “Z” es uno o más elementos intersticiales de boro, carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo o azufre en cantidades “e” que no sobrepasan 0,05 por ciento en átomos para uno cualquiera de tales elementos;

en donde la suma de “c” más “d” es entre 3 y 7 por ciento en átomos, y en donde la suma de “c” más “d” más 0,7 veces “b” es entre 18 y 20 por ciento en átomos.

60 Este grupo de aleaciones se caracteriza por exhibir una estabilidad térmica grandemente aumentada, así como una superior resistencia a la corrosión, comparadas con la anterior aleación comercial B-2.

Consecuentemente, también se describe un procedimiento o método para aumentar la estabilidad térmica de alea-
65 ciones de base de níquel con elevado contenido de molibdeno. Este método incluye, junto con las etapas habituales de fabricación de estas aleaciones, las etapas de determinar la composición química de dicha aleación durante la etapa de fusión primaria, determinar la cantidad total de elementos aleantes de sustitución presentes en la aleación en esta etapa y seguidamente, si es necesario, añadir materiales aleantes adicionales que contengan elementos seleccionados

ES 2 101 301 T5

entre cromo, wolframio, manganeso, hierro y cobalto, con el fin de ajustar la composición final para que contenga aproximadamente: 73,5 a 76,5 por ciento en átomos de níquel, 19 a 22 por ciento en átomos de molibdeno, 3 a 7 por ciento en átomos en total de dos o más elementos aleantes de sustitución, pero no más de cinco por ciento de un elemento cualquiera, y cualesquiera impurezas incidentales que no afecten significativamente a las propiedades de la aleación.

Adicionalmente, la cantidad total de elementos aleantes de sustitución (SAE) presentes está relacionada con la cantidad total de molibdeno presente según la ecuación: SAE más 0,7 veces molibdeno es entre aproximadamente 18 y 20. Por lo tanto, para determinar más estrechamente la cantidad preferida de materiales aleantes adicionales para añadir durante la fabricación, la ecuación se puede reescribir como: SAE debe ser aproximadamente 19 menos 0,7 veces la concentración de molibdeno.

Aunque el inventor no desea quedar vinculado a ninguna teoría científica en particular, ya que los mecanismos exactos no se comprenden claramente en este momento, se cree que el aumento en estabilidad térmica (según se pone de manifiesto por la velocidad reducida de endurecimiento a 700°C), proporcionado a estas aleaciones añadiendo una cantidad baja pero cuidadosamente controlada de elemento aleante de sustitución X, es debido a la configuración electrónica más estable de las fases intermedias de transformación que parece que ralentizan las cinéticas de ordenación favoreciendo la formación de Ni₂(Mo, X) metastable en lugar de Ni₃(Mo, X) o Ni₄Mo en la estructura cristalina metalúrgica. Naturalmente, incluso el Ni₂Mo metastable debe degenerar eventualmente en otras fases, tal como Ni₄Mo, pero cualquier retraso se habitualmente ventajoso para los fabricantes de la aleación.

Breve descripción de los dibujos

Aunque esta memoria descriptiva concluye con reivindicaciones que apuntan particularmente y reivindican de forma distintiva la materia objeto que se considera actualmente como la invención, se cree que varias de sus características y ventajas se pueden comprender mejor a partir de la siguiente descripción detallada de realizaciones actualmente preferidas, cuando se toman en relación con los dibujos que se acompañan, en los cuales:

la Fig. 1 es una parte de un diagrama de composición de una aleación de Ni-Mo-X que delimita un área relevante para la presente invención;

la Fig. 2 es una vista aumentada del área relevante delimitada en la Fig. 1;

la Fig. 3 es un gráfico de una relación entre la dureza de la aleación y el contenido de molibdeno;

la Fig. 4 es un gráfico de una relación entre la velocidad inicial de endurecimiento por envejecimiento y la cantidad de elementos aleantes de sustitución (SAE) presentes;

la Fig. 5 es un diagrama de transformación tiempo-temperatura para una aleación de la presente invención comparada con una aleación B-2 de la técnica anterior;

la Fig. 6 es un gráfico de una relación entre el alargamiento a 700°C y la cantidad de elementos aleantes de sustitución (SAE) presente;

la Fig. 7 es un gráfico de una relación entre el contenido de molibdeno y las cantidades preferidas de elementos aleantes de sustitución; y

la Fig. 8 es un gráfico de una relación entre la velocidad de corrosión y la cantidad de elementos aleantes de sustitución presentes.

Realizaciones preferidas de la invención

La Tabla A expone una serie de composiciones de aleaciones de ejemplos que se prepararon y evaluaron con el fin de demostrar algunas características de la invención. En la Tabla A, el ejemplo n° 1 es representativo de la aleación B de la técnica anterior, los ejemplos n° 2 a 5 son representativos de la aleación B-2 de la técnica anterior, los ejemplos experimentales 7, 13 a 16, 20, 27, 30 a 32 y 35 a 37 están fuera del alcance de la invención pero se detallan con propósito comparativo, y los restantes ejemplos son aleaciones experimentales que sirven para sugerir el amplio alcance de la invención. La gama de composiciones se ilustra mejor en la Fig. 1 y Fig. 2, que muestran gráficamente una parte del diagrama de composición Ni-Mo-otros. En la Fig. 1, el área general de interés se muestra dentro de las líneas de rayas y el área más específica de interés se muestra sombreada. La Fig. 2 es una vista aumentada del área general delimitada en la Fig. 1 y muestra la localización de las composiciones ensayadas, n° 1 a 38, dentro de este área. También se muestran en la Fig. 2 los puntos 99, que corresponden a una composición de Ni₈₀Mo₂₀ (Ni₄Mo) y 98, correspondiente a Ni₇₅Mo₂₅ (Ni₃Mo), que son fases ordenadas muy quebradizas.

Básicamente, los ejemplos experimentales se prepararon fundiendo la cantidad deseada de elementos aleantes en un pequeño horno de inducción a vacío de laboratorio, mientras que los ejemplos de la técnica anterior se obtuvieron a partir de masas fundidas producidas en hornos fundentes con aire, y seguidamente se descarburizaron con argón-oxígeno.

ES 2 101 301 T5

La totalidad de las masas fundidas se fundieron en electrodos para su posterior soldadura por retroceso (ESR) en forma lingotes que más tarde se conformaron como palanquillas y seguidamente como placas, como es bien conocido en la técnica.

5 Como estos ejemplos se prepararon fácilmente, es de esperar que esta invención se pueda practicar mediante la mayoría de las técnicas convencionales bien conocidas usadas para fabricar superaleaciones. Además de ello, como las características de fusión y tratamiento de los materiales preferidos están relativamente exentas de problemas, la invención se puede conformar mediante técnicas metalúrgicas de fundición, forjado, laminado en caliente y en frío o en polvo.

10 En este caso, las placas laminadas en caliente se laminaron en frío en forma de muestras laminares de 1,5 mm de grosor, que se homogeneizaron o se recoció en solución a 1065°C, y seguidamente se enfriaron rápidamente con aire antes de su evaluación, como se describe a continuación.

15 *Ensayo de la dureza*

Como la estabilidad térmica de estas aleaciones está relacionada con su velocidad de endurecimiento por envejecimiento y el ensayo de la dureza es rápido y barato, varias muestras de cada una de las aleaciones de los ejemplos, nº 1 a 38, se envejecieron a 700°C (que se creía entonces que era la temperatura a la que el endurecimiento por envejecimiento tenía lugar más rápidamente) durante diversos períodos de tiempo desde 0,5 horas hasta 24 horas. La dureza de cada muestra se midió cinco veces, usando la escala Rockwell "A", y el valor medio se recogió en la Tabla B. Los resultados indican que la dureza inicial (es decir, tiempo de envejecimiento cero) mostrada gráficamente en la Fig. 3, aumenta generalmente con contenidos más elevados de molibdeno, como cabía esperar. Compárense, por ejemplo, las muestras nº 5, 15, 24, 28 y 31 que tienen cantidades crecientes de molibdeno, pero una cantidad relativamente constante (aproximadamente 3,7 por ciento) de otros elementos. Los resultados en la Tabla B indican también que casi todas las muestras experimentan un aumento significativo de dureza (aproximadamente 10 ó más puntos) después de un envejecimiento durante cantidades variables de tiempo; por ejemplo, 0,5 horas para las muestras 2 y 4, una hora para la muestra 5, dos horas para las muestras 3 y 27, etc.

30 Sin embargo, es bastante inesperada la relación entre la velocidad de endurecimiento inicial y la cantidad de otros elementos aleantes de sustitución (SAE) a una concentración de molibdeno relativamente constante. Las muestras 2 a 5, 14 a 20 y 35 a 38 tienen entre aproximadamente 18,5 y 19,5 por ciento en átomos de molibdeno y de 2 a 7 por ciento en átomos de otros elementos aleantes de sustitución. La Fig. 4 representa gráficamente las diferencias entre la dureza inicial y la dureza después de 0,5 horas (puntos triangulares) y después de 1,0 hora (puntos redondos) frente a la cantidad de SAE en estas muestras. Es evidente que las muestras que contienen más de aproximadamente 2,5 por ciento en átomos pero menos de aproximadamente 7,5 por ciento en átomos de SAE tenían una velocidad de endurecimiento relativamente baja. De hecho, las muestras 17 y 18, que contienen aproximadamente 5 a 5,5 por ciento en átomos de SAE, no endurecieron significativamente incluso después de 24 horas a 700°C. Estos resultados sorprendentes forman la base de la presente invención.

40 Con el fin de determinar más claramente los efectos del tiempo y la temperatura sobre la velocidad de endurecimiento de la mejor realización de la invención, comparando con la técnica anterior, muestras adicionales de la aleación nº 17 y una aleación comercial B-2, similar a la aleación nº 4, fueron envejecidas a diversas temperaturas por encima y por debajo de 700°C durante una serie de tiempos hasta 100 horas.

45 Los resultados de las mediciones de la dureza se muestran en la Tabla C y los datos se usaron para estimar pseudo-curvas T-T-T para estas aleaciones, como se muestra en la Fig. 5. Como es bien conocido en la técnica, una curva T-T-T circunscribe generalmente los tiempos y temperaturas a los que se produce una transformación metalográfica. En el presente caso, la curva 93 de la Fig. 5 circunscribe los tiempos y temperaturas a las que endurece por envejecimiento la aleación B-2 hasta un valor de 60 Ra o mayor. Tal dureza se cree que resulta de una reacción de ordenación de amplia gama que forma Ni₄Mo y/o Ni₃Mo. Análogamente, las curvas 92 y 91 circunscriben los tiempos y temperaturas a los que las muestras de la aleación nº 17 endurecieron hasta 60 ó más debido a la formación de Ni₃Mo y/o Ni₂Mo. Evidentemente, los elementos aleantes adicionales (SAE) presentes en la aleación nº 17 ralentizan la reacción de ordenación estabilizando algunas de las fases intermedias, tal como Ni₂Mo. Aunque la ubicación exacta de estas curvas no se puede asegurar a partir de tal número limitado de ensayos, los resultados son suficientes para demostrar la estabilidad térmica grandemente mejorada de la presente invención, comparada con la técnica anterior. Cuando se fabrican componentes de tratamiento a partir de las nuevas aleaciones, los tiempos de calentamiento o enfriamiento pueden ser de forma segura diez veces más bajos que los tiempos recomendados para la aleación B-2.

60 *Ensayo de la tracción en caliente*

Aunque la dureza de la aleación es un ensayo de selección rápido y fácil, no es adecuado para predecir las propiedades de ingeniería exactas de la aleación durante el tratamiento a temperaturas elevadas o después de un endurecimiento por envejecimiento. Por lo tanto, las muestras de las composiciones de las aleaciones experimentales se cortaron en muestras estándar para ensayos de tracción, tomadas en la dirección transversal a la dirección de laminación de la lámina, para ensayos más detallados. Las muestras duplicadas de cada aleación se envejecieron a 700°C durante una hora y se ensayó sus propiedades de tracción, sin enfriar (ya que la tensión a temperaturas elevadas acelera las transformaciones de ordenación), a 700°C, de acuerdo con la práctica estándar recomendada descrita en la especificación

ES 2 101 301 T5

ASTM E-21, como es conocida en la técnica. Los alargamientos porcentuales medios de las muestras, las resistencias finales a la tracción (UTS) y la resistencia a un rendimiento del 0,2 por ciento (YS) se expresan en la Tabla D.

La Fig. 6 representa gráficamente el alargamiento porcentual frente a la cantidad de elemento aleante de sustitución (SAE) presente en las mismas muestras que se representaron gráficamente en la Fig. 4. De forma inesperada, es evidente que la ductilidad mejorada está presente en todos los intervalos de composiciones, como se sugirió por el ensayo de la dureza. Una aleación más preferida incluye más de aproximadamente 1,2 por ciento de cromo, cuando el contenido de molibdeno es menor que aproximadamente 20 por ciento, ya que esas muestras exhibieron alargamientos por encima de aproximadamente 25 por ciento.

La Tabla D indica también que las muestras con contenidos más elevados de molibdeno (por encima de aproximadamente 22 por ciento) tienen resistencias excepcionalmente elevadas incluso aunque su ductilidad es algo baja. Por lo tanto, esas composiciones serían muy útiles para artículos (por ejemplo, muchas fundiciones) en las que la ductilidad no es una característica requerida.

La Fig. 7 ilustra que parece que existe una relación entre el contenido de molibdeno y la cantidad de elementos aleantes necesarios para obtener una buena ductilidad (por encima de aproximadamente 10 por ciento). Las muestras representadas gráficamente en la Fig. 7 parece que caen generalmente a lo largo de la línea 96, lo que indica que son deseables cantidades totales inferiores de elementos aleantes cuando aumenta el contenido de molibdeno de la aleación. La ecuación de la línea 96 es: molibdeno igual a 27 menos 1,4 veces la cantidad de elementos aleantes de sustitución (SAE), que puede reescribirse como $SAE + 0,7 Mo = 19$. Todas las aleaciones experimentales caen en una zona definida por $SAE - 0,7 Mo = 17$ a 21, y la mayoría de las aleaciones están entre las líneas 97 y 95, que se definen por $SAE + 0,7 Mo = 18$ y 20, respectivamente. Por lo tanto, las aleaciones preferidas de la presente invención contienen una cantidad de elementos aleantes de sustitución para los cuales, cuando se añade a 0,7 veces el contenido de molibdeno, el total está en el intervalo de 18 a 20 por ciento.

Ensayo de corrosión

Con el fin de mostrar que la ductilidad mejorada no perjudicó a la resistencia a la corrosión, se determinaron las velocidades de corrosión relativa de las composiciones de aleaciones de los ejemplos exponiendo muestras laminares duplicadas de 25 x 50 mm de cada una a una solución de HCl al 20% en ebullición durante tres períodos de 96 horas. La velocidad media para los tres períodos se recoge en la Tabla D.

La Tabla D muestra que la velocidad de corrosión de todas las aleaciones experimentales es mucho más baja que la aleación B de la técnica anterior (ejemplo n° 1) y generalmente inferior a los ejemplos de aleaciones B-2 de la técnica anterior. Como la velocidad de corrosión de estas aleaciones se conoce que está afectada por el contenido de molibdeno, la Fig. 8 ilustra la relación entre la velocidad y la cantidad de SAE en los ejemplos que tienen contenidos de molibdeno entre aproximadamente 18 y 20 por ciento en átomos. La Fig. 8 muestra que la velocidad de corrosión parece ser más baja (por debajo de 12 mpy) para las composiciones que tienen un contenido de SAE entre aproximadamente 3 y 7 por ciento en átomos.

Conclusiones

Se pueden hacer varias observaciones que se refieren a los efectos generales de los elementos aleantes a partir de los resultados de los ensayos que anteceden (o trabajos previos con aleaciones similares) como sigue:

El aluminio (Al) es un elemento aleante de sustitución opcional del Grupo IIIB de la Tabla Periódica. Habitualmente se usa como un desoxidante durante el procedimiento fundente y está presente generalmente en la aleación resultante en cantidades sobre aproximadamente 0,1 por ciento. El aluminio se puede añadir también a la aleación para aumentar la resistencia, pero si hay demasiado se formarán fases perjudiciales de Ni_3Al . Está presente en hasta aproximadamente el uno por ciento, y más preferentemente de 0,25 a 0,75 por ciento, de aluminio en las aleaciones de esta invención.

El boro (B) es un elemento aleante intersticial opcional que se puede introducir de forma no intencionada en la aleación durante el procedimiento fundente (por ejemplo, a partir de fragmentos o flujo) o se puede añadir como un elemento reforzante. En las aleaciones, el boro puede estar presente hasta aproximadamente 0,05 por ciento pero, más preferentemente, menos de 0,03 por ciento para una mejor ductilidad. Debe apreciarse que el ejemplo n° 13 contiene 0,043 por ciento de boro y tiene una resistencia muy elevada pero una ductilidad muy baja.

El carbono (C) es un elemento aleante intersticial no deseable que es difícil de eliminar completamente de estas aleaciones. Es preferentemente tan bajo como sea posible ya que la resistencia a la corrosión cae rápidamente con un contenido creciente de carbono. No debe sobrepasar aproximadamente 0,02 por ciento, pero puede ser tolerado a niveles algo superiores a 0,05 por ciento si es aceptable una resistencia menor a la corrosión.

El cromo (Cr) es un elemento aleante de sustitución más preferido del Grupo VIA de la Tabla Periódica. Aunque está presente de 0 a 5 por ciento, las aleaciones más preferidas contienen aproximadamente 1 a 4 por ciento de cromo. Parece que forma una fase más estable de $Ni_2(Mo, Cr)$ en estas aleaciones. Compárense las aleaciones experimentales, n° 15, 16 y 17, que tienen aproximadamente 0,6, 1,2 y 1,9 por ciento de cromo y alargamientos del 10, 42 y

ES 2 101 301 T5

52 por ciento, respectivamente. A concentraciones más elevadas, por encima de aproximadamente 4 por ciento, el alargamiento comienza a caer y aumenta la velocidad de corrosión.

5 El cobalto (Co) es un elemento aleante de sustitución preferido del Grupo VIII de la Tabla Periódica que está presente casi siempre en aleaciones de base de níquel, ya que es mutuamente soluble en la matriz de níquel. Las aleaciones de la presente invención contienen hasta aproximadamente 5 por ciento, por encima de lo cual las propiedades se deterioran. Compárense los ejemplos n° 20, 35 y 7, que tienen contenidos de cobalto de aproximadamente 0,5, 3,2 y 5,6 por ciento y alargamientos del 35, 36 y 6 por ciento, respectivamente.

10 El cobre (Cu) es un elemento aleante de sustitución no deseable del Grupo IB de la Tabla Periódica. Está presente a menudo como una impureza en aleaciones de base de níquel, ya que es mutuamente soluble en la matriz de níquel. En las aleaciones de la presente invención puede ser tolerado hasta aproximadamente 0,5 por ciento pero, preferentemente, no es mayor que aproximadamente 0,1 por ciento para conservar la capacidad de tratamiento en caliente.

15 El hierro (Fe) es un elemento aleante de sustitución preferido del Grupo VIII de la Tabla Periódica. Está presente comúnmente en estos tipos de aleaciones, ya que el uso de ferroaleaciones es conveniente para añadir otros elementos aleantes necesarios. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de hierro, aumenta la velocidad de corrosión. Compárense los ejemplos n° 31, 11, 34 y 9 que tienen contenidos de hierro de aproximadamente 1,7, 1,8, 2,9 y 3,2 por ciento, con velocidades de corrosión de 5,9, 6,4, 7,5 y 8,9 mpy, respectivamente. Las aleaciones de la presente
20 invención contienen hasta aproximadamente 5 por ciento de hierro, pero las aleaciones más preferidas contienen aproximadamente 1,5 a 3,5 por ciento de hierro.

El manganeso (Mn) es un elemento aleante de sustitución preferido del Grupo VIII de la Tabla Periódica. Se usa en la presente invención para mejorar la capacidad de tratamiento en caliente y la estabilidad metalúrgica, y está presente
25 preferentemente en las aleaciones de esta invención en cantidades hasta aproximadamente 2 por ciento. Las aleaciones más preferidas contienen aproximadamente 0,5 a 1,0 por ciento de manganeso.

El molibdeno (Mo) es el principal elemento aleante de la presente invención. Son necesarias cantidades mayores que aproximadamente 18 por ciento para proporcionar la resistencia a la corrosión deseada a la base de níquel, y se
30 prefieren cantidades mayores que 19 por ciento. Sin embargo, cantidades mayores que aproximadamente 23 por ciento son muy difíciles de tratar en caliente en los productos forjados.

El níquel (Ni) es el metal de base de la presente invención y debe estar presente en cantidades entre 73,5 por ciento y
35 76,5 por ciento, con el fin de proporcionar propiedades físicas adecuadas a la aleación. Sin embargo, la cantidad exacta de níquel presente en las aleaciones de la invención se determina por las cantidades mínimas o máximas requeridas de molibdeno y otros elementos aleantes de sustitución presentes en la aleación.

El nitrógeno (N), oxígeno (O), fósforo (P) y azufre (S) son todos elementos aleantes intersticiales no deseables que,
40 sin embargo, están presentes habitualmente en pequeñas cantidades en todas las aleaciones. Aunque tales elementos pueden estar presentes en cantidades hasta aproximadamente 0,05 por ciento sin perjudicar sustancialmente a las aleaciones de la presente invención, están presentes preferentemente solo hasta aproximadamente 0,02 por ciento cada uno.

El silicio (Si) es un elemento aleante de sustitución muy indeseable del Grupo IVB de la Tabla Periódica porque
45 se ha demostrado que reacciona fuertemente con el carbono para formar, o estabilizar, precipitados perjudiciales de carburos complejos. Aunque puede estar presente hasta aproximadamente uno por ciento en las aleaciones de la invención destinadas a fundir artículos menos resistentes a la corrosión, las aleaciones preferidas contienen no más de aproximadamente 0,2 por ciento y, lo más preferentemente, menos de aproximadamente 0,05 por ciento de silicio.

50 El wolframio (W) es un elemento aleante de sustitución preferido del Grupo VIA de la Tabla Periódica. Como el wolframio es un elemento relativamente caro y pesado, y no parece ayudar a la ductilidad, las aleaciones preferidas deben contener solamente hasta aproximadamente dos por ciento.

El vanadio (V) es un elemento aleante de sustitución de los más indeseables del Grupo VA de la Tabla Periódica
55 porque parece que favorece la formación de Ni_3Mo . El ejemplo n° 6, que contiene aproximadamente 0,75 por ciento de vanadio, tiene un alargamiento a 700°C de tan solo aproximadamente 12 por ciento, mientras que el ejemplo n° 11, sin vanadio pero similar por lo demás, tiene un alargamiento de aproximadamente 20 por ciento. Por tanto, las aleaciones de la presente invención pueden tener no más de aproximadamente uno por ciento y, preferentemente, menos de aproximadamente 0,8 por ciento de vanadio. Otros elementos del Grupo VA, por ejemplo, Nb y Ta, se
60 esperan que actúen de forma similar y deben estar análogamente restringidos a menos de uno por ciento.

Aunque esta invención, con el fin de cumplir con las normas legales, ha sido descrita en términos más o menos
65 específicos con referencia a las pocas realizaciones preferidas hechas hasta la fecha, se espera que diversas alteraciones, modificaciones o permutaciones menores de la misma serán fácilmente evidentes para los expertos en esta técnica. Por ejemplo, algunas de las aleaciones experimentales contenían pequeñas cantidades de elementos menores (por ejemplo Ti y Zr) que no tenían un efecto sustancial sobre las propiedades mejoradas de la presente invención.

TABLA A - COMPOSICIONES DE EJEMPLOS, PORCENTAJE ATOMICO

No.	Ni	Mo	Fe	Cr	Mn	Al	Co	W	OTROS
1	71.961	18.044	6.67	0.99	0.72	0.31	0.35	-	.04 Cu, .44 Si, 0.46 V
2	79.294	18.806	0.90	0.13	0.10	0.66	-	-	.03 Cu
3	79.495	18.496	1.03	-	0.23	0.58	-	-	.02 Cu, .093 Si
4	78.772	18.848	1.17	0.38	0.17	0.58	-	-	.03 Cu
5	77.572	18.850	1.56	0.74	0.15	0.73	0.17	-	.06 Cu, .093 Si,
6	74.484	20.706	1.74	0.69	0.54	0.73	0.49	-	.031 B, 0.76 V
7	72.268	19.659	1.26	0.01	0.04	0.20	5.59	.92	0.03 V
8	74.891	20.579	1.79	1.22	0.57	0.42	0.48	-	.031 B
9	74.041	20.716	3.16	0.61	0.54	0.39	0.48	-	.037 B, 0.26 Ti
10	74.875	20.846	1.84	0.59	0.54	0.51	0.48	-	.043 B, .015 Zr
11	74.486	20.711	1.78	0.61	1.54	0.37	0.46	-	.014 Zr
12	75.700	19.784	1.79	1.21	0.59	0.39	0.48	-	0.03 V
13	74.804	22.772	1.22	0.40	0.34	0.37	-	-	
14	77.945	18.765	1.86	-	0.54	0.34	0.50	-	
15	76.679	19.474	1.75	0.64	0.54	0.39	0.48	-	
16	76.348	19.251	1.71	1.20	0.51	0.41	0.49	-	
17	75.667	19.260	1.72	1.07	0.55	0.41	0.47	-	
18	75.270	19.143	1.69	2.45	0.55	0.39	0.47	-	
19	74.365	19.513	1.63	3.04	0.54	0.41	0.47	-	
20	73.805	19.341	1.62	3.75	0.56	0.44	0.46	-	
21	75.903	19.678	1.72	1.31	0.56	0.75	-	-	.03 Cu
22	75.047	20.025	1.67	1.88	0.55	0.78	-	-	
23	74.463	20.006	1.67	2.51	0.56	0.73	-	-	
24	75.464	20.790	1.72	0.67	0.54	0.78	-	-	
25	75.268	20.557	1.68	1.27	0.52	0.68	-	-	
26	74.553	20.557	1.66	1.89	0.55	0.76	-	-	
27	74.900	22.097	1.68	-	0.55	0.74	-	-	.022 Zr
28	75.238	20.996	1.71	0.71	0.54	0.78	-	-	.022 Zr
29	74.492	21.153	1.67	1.31	0.55	0.78	-	-	.022 Zr
30	74.567	22.352	1.71	-	0.55	0.79	-	-	.022 Zr
31	73.865	22.353	1.69	0.67	0.55	0.84	-	-	.022 Zr
32	73.599	22.144	1.64	1.28	0.56	0.74	-	-	.022 Zr
33	75.058	20.447	2.82	0.05	0.02	0.65	-	.93	.022 Zr
34	74.121	20.477	2.89	0.79	0.02	0.72	-	.89	
35	74.141	19.380	<0.1	1.85	0.55	0.83	3.20	-	
36	76.372	19.142	<0.1	1.85	0.56	0.78	0.72	.34	
37	75.564	18.758	2.02	1.16	1.00	0.58	0.65	.19	
38	76.084	19.005	1.61	1.83	0.61	0.70	-	-	.12 Si

NOTA: Salvo que se indique otra cosa, cada muestra contiene menos de: 0.003 B, 0.002 C, 0.001 Cu, 0.01 P, 0.003 S, 0.05 Si, 0.01 V, 0.01 Zr.

ES 2 101 301 T5

TABLA B - DUREZA (RA) FRENTE A TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO (HORAS) A 700°C							
No.	0	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0	24
1	58.0	58.4	58.7	58.9	58.6	59.0	59.3
2	56.3	65.9	64.9	67.2	66.9	69.1	69.0
3	57.5	61.2	66.3	67.0	67.8	67.9	69.2
4	58.2	67.3	66.8	68.1	68.6	69.3	70.5
5	55.9	59.8	67.3	67.5	68.0	67.9	68.8
6	59.3	65.1	66.9	67.7	74.8	74.7	75.0
7	59.0	59.7	60.9	65.1	66.5	67.6	68.0
8	58.2	58.6	60.1	61.3	66.5	70.4	72.1
9	59.5	58.3	58.7	60.0	66.1	67.7	73.0
10	60.3	61.5	64.2	67.8	72.2	75.1	75.0
11	60.0	61.5	65.0	66.9	72.8	75.2	74.6
12	58.1	57.8	59.3	60.3	66.5	68.5	68.7
13	66.2	71.0	71.9	75.2	76.1	76.1	76.6
14	56.8	57.3	59.8	62.3	63.8	65.7	66.6
15	57.9	58.4	59.1	64.9	66.4	66.8	67.7
16	55.4	57.1	55.6	58.9	63.9	65.8	67.5
17	56.0	56.5	56.5	56.2	56.6	57.0	57.1
18	55.8	55.6	56.3	56.3	57.1	56.7	58.3
19	56.0	57.3	57.0	61.2	64.8	65.7	68.7
20	55.3	58.9	58.4	63.6	64.9	66.0	67.6
21	57.8	58.9	59.6	59.3	58.5	64.7	69.7
22	57.1	58.4	60.1	63.4	65.3	66.9	69.2
23	58.5	61.3	64.1	65.8	66.3	67.1	71.9
24	58.7	60.4	64.1	65.3	67.3	69.6	70.8
25	58.1	61.0	64.7	65.9	67.3	69.3	73.6
26	58.9	66.5	67.0	67.6	67.6	71.7	74.9
27	61.9	68.4	69.4	71.8	74.9	76.8	75.7
28	58.7	65.6	66.4	66.4	68.6	74.3	74.5
29	60.7	67.5	67.6	68.5	69.8	75.3	74.7
30	63.3	69.5	69.8	73.0	75.9	76.7	76.8
31	64.5	70.1	70.9	73.2	75.0	76.0	76.3
32	65.9	70.4	72.0	72.9	75.5	77.5	77.7
33	58.4	59.8	61.6	63.8	68.6	71.1	71.4
34	59.9	63.2	66.5	67.1	68.7	71.5	72.7
35	59.2	59.7	60.2	59.5	59.7	60.8	70.9
36	58.3	58.3	58.6	58.7	58.8	61.2	71.5
37	56.9	58.2	58.0	58.1	58.2	57.7	59.1
38							

Media de 5 mediciones

TABLA C - DUREZA (RA) FRENTE A TEMPERATURAS DE ENVEJECIMIENTO (°C) Y TIEMPO (HORAS)										
TEMP. MEDIA	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO EN HORAS									
	0.2	0.5	1	2	4	8	24	48	100	
	DATOS PARA CALOR EN 9-6231 (N° 4)									
600°	--	58.0	59.2	59.3	59.9	60.1	61.6	62.6	63.5	
650°	--	59.4	60.1	60.9	64.1	65.0	65.6	66.6	69.0	
700°	59.3	66.1	67.5	67.7	68.7	69.0	69.6	70.2	69.7	
750°	59.0	65.5	68.7	69.9	69.2	70.0	69.7	69.5	69.8	
800°	--	57.6	57.6	58.0	57.4	57.3	61.0	60.2	63.0	
850°	--	57.7	57.8	57.8	57.6	57.2	57.7	57.8	56.8	
900°	--	58.1	58.1	58.2	58.4	58.1	56.7	57.6	57.3	
	DATOS PARA CALOR EN 5190 (N° 17)									
600°	--	55.9	56.4	57.2	57.3	58.0	59.3	60.4	62.1	
650°	--	56.5	56.5	56.1	56.8	59.4	66.2	67.1	68.2	
700°	--	56.0	56.5	56.5	56.2	56.6	57.0	60.7	70.7	
750°	--	55.5	56.1	57.0	56.2	56.7	64.1	70.5	71.4	
800°	--	55.9	56.2	56.1	56.2	56.2	61.1	66.5	68.5	
850°	--	55.2	54.8	55.3	55.7	55.0	55.4	55.9	55.9	
900°	--	55.2	54.8	55.0	54.9	54.7	54.8	54.4	54.6	

ES 2 101 301 T5

TABLA D - DATOS Y RESULTADOS DEL ENSAYO

NO.	ID. DEL MATERIAL	VEL. CORR. HCI MM/YR	% ALARG. 1 HORA 700°C	UTS MPA 700°C	YS 0,2% 700°C MPA	SUM EN %
1	2620-6-0305	.905	56.1	832	348	9.98
2	2665-4-6248	.3175	1.1	446	-	1.84
3	2665-0-6303	.3525	1.2	502	-	1.95
4	2665-3-6222	.31	1.1	500	-	2.33
5	2665-9-6263	.4475	6.4	474	-	3.50
6	EN 7489	.2175	11.8	711	580	4.76
7	EN 7889	.2525	6.2	458	374	8.05
8	EN 8889	.24	36.3	708	345	4.48
9	EN 8989	.2225	34.8	726	340	5.18
10	EN 9089	.185	23.5	720	444	4.22
11	EN 9189	.16	19.9	703	459	4.76
12	EN 9289	.3	27.9	588	305	4.46
13	EN 9389	.115	1.7	945	744	2.35
14	EN 4890	.3325	1.3	537	537	3.25
15	EN 4990	.245	10.3	540	412	3.80
16	EN 5090	.21	41.7	655	285	4.35
17	EN 5190	.1925	52.3	726	291	5.02
18	EN 5290	.2975	46.0	672	270	5.55
19	EN 5390	.25	43.7	692	296	6.09
20	EN 5490	.2975	34.7	673	324	6.83
21	EN 8090	.2325	32.2	724	354	4.37
22	EN 8190	.2	37.4	706	334	4.88
23	EN 8290	.235	26.6	777	474	5.47
24	EN 8390	.1575	23.0	717	449	3.71
25	EN 8490	.195	19.2	723	485	4.15
26	EN 8590	.19	15.1	767	549	4.86
27	EN 8690	.1375	6.8	736	609	2.99
28	EN 8790	.175	14.0	714	540	3.71
29	EN 8890	.185	12.2	778	581	4.35
30	EN 8990	.1325	6.7	825	659	3.07
31	EN 9090	.1475	5.9	852	704	3.77
32	EN 9190	.33	5.3	927	737	4.24
33	EN 9290	.2525	30.8	712	382	4.47
34	EN 9390	.1875	19.4	782	535	5.31
35	EN 5091	.3475	36.3	717	330	6.48
36	EN 5191	.2575	38.7	703	339	4.30
37	2665-1-6311	.2725	41.4	714	328	5.61
38	2675-1-6650	—	50.0	785	345	4.87

ES 2 101 301 T5

REIVINDICACIONES

1. Una aleación metálica que tiene la fórmula general $Ni_aMo_bX_cY_dZ_e$, en la cual:

5 “a” está entre 73,5 y 76,5 por ciento en átomos de níquel;

“b” es más de 19, pero menos de 22 por ciento en átomos de molibdeno;

10 “X” es dos o más elementos aleantes de sustitución de cromo, wolframio, manganeso, hierro o cobalto, en cantidades “c” que son al menos dos por ciento en átomos en total pero que no sobrepasan cinco por ciento en átomos para uno cualquiera de tales elementos;

15 “Y” es uno o más elementos aleantes de sustitución opcionales de aluminio, cobre, silicio, titanio, vanadio o circonio en cantidades “d” que no sobrepasan uno por ciento en átomos para uno cualquiera de tales elementos;

“Z” es uno o más elementos intersticiales de boro, carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo o azufre en cantidades “e” que no sobrepasan 0,05 por ciento en átomos para uno cualquiera de tales elementos; y

20 en la que la suma de “c” más “d” está entre 3 y 7 por ciento en átomos, y en la que la suma de “c” más “d” más 0,7 veces “b” está entre 18 y 20 por ciento en átomos.

2. La aleación según la reivindicación 1, en la cual:

25 X es:

hasta 4,0 por ciento en átomos de cromo,

30 hasta 3,5 por ciento en átomos de cobalto,

hasta 3,5 por ciento en átomos de hierro,

35 hasta 2,0 por ciento en átomos de manganeso, o

hasta 1,0 por ciento en átomos de wolframio; e

40 Y es:

hasta 1,0 por ciento en átomos de aluminio,

hasta 0,1 por ciento en átomos de cobre,

45 hasta 0,15 por ciento en átomos de silicio,

hasta 0,5 por ciento en átomos de titanio,

50 hasta 1,0 por ciento en átomos de vanadio, o

hasta 0,05 por ciento en átomos de circonio; y

55 Z es:

hasta 0,05 por ciento en átomos de boro,

hasta 0,02 por ciento en átomos de carbono,

60 hasta 0,02 por ciento en átomos de nitrógeno,

hasta 0,02 por ciento en átomos de oxígeno,

65 hasta 0,02 por ciento en átomos de fósforo, o

hasta 0,01 por ciento en átomos de azufre.

ES 2 101 301 T5

3. La aleación según la reivindicación 1, en la que cuando b es menor que 20 por ciento en átomos, entonces X incluye al menos un uno por ciento en átomos de cromo y la aleación se **caracteriza** por tener un alargamiento por tracción, cuando se mide después de mantenerla a 700°C durante una hora, mayor que 15 por ciento.

5 4. La aleación según la reivindicación 1, en la que cuando b es menor que 19,5 por ciento en átomos, entonces X incluye al menos 1,2 por ciento en átomos de cromo, y la aleación se **caracteriza** por tener un alargamiento por tracción, cuando se mide después de mantenerla a 700°C durante una hora, mayor que aproximadamente 35 por ciento.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

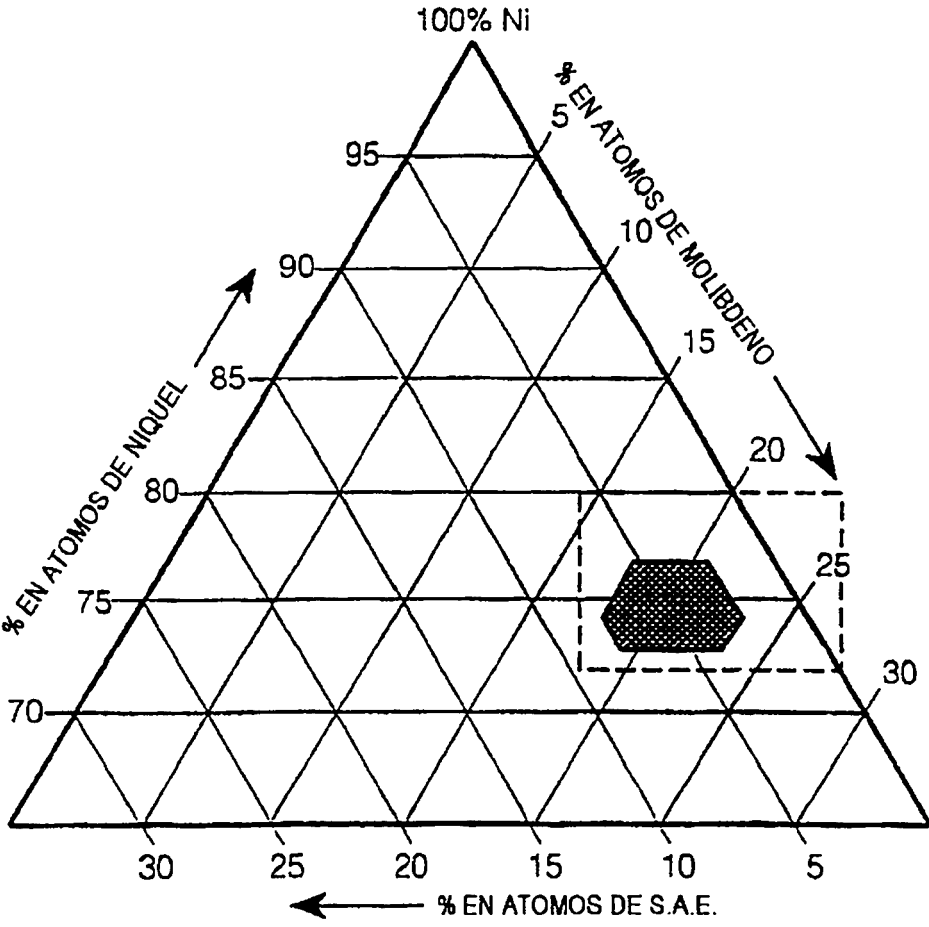


FIG 1

