



362.491

E. C. A.	
C	22
C	

MEMORIA DESCRIPTIVA.

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UN METODO DE PREPARAR UNA MEZCLA EN "PARTICULAS DE VARIOS COMPONENTES PARA "USO EN EL RECUBRIMIENTO DE UNA SUPER- "FICIE DE UN ARTICULO".

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New York), 1, River Road.

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.



- La preparación de mezclas aleadas para el tratamiento de difusión en paquete de superficies metálicas, particularmente las basadas en uno o más de los elementos hierro, níquel y cobalto, se ha discutido ya en la bibliografía. Este tipo de recubrimiento o tratamiento de superficies ha sido eficaz y se emplea ahora para proteger ciertas superficies superaleadas contra la oxidación a temperaturas elevadas. Muchos de los tratamientos superficiales y recubrimientos de los que se ha informado, lo mismo que los que emplean las mezclas en partículas del presente invento, tienen como uso pretendido principal la protección de componentes en modernos aparatos productores de fuerza, tales como componentes de turbinas de motores de chorro, expuestos al aire y a productos de combustión a temperaturas en el margen de 980^o o más.
- A medida que es hecha avanzar la tecnología de tales aparatos productores de fuerza, haciendo que las temperaturas de funcionamiento sean cada vez más altas, y a medida que las aplicaciones de tales aparatos productores de fuerza han supuesto condiciones cada vez más severas, ha surgido la necesidad de mezclas mejoradas para proteger las superficies metálicas, no sólo contra la oxidación y la erosión, sino también contra daños por corrosión en caliente. La resistencia al ataque por corrosión en caliente es particularmente importante para uso de los motores de chorro en



la proximidad de masas de agua salada.

El invento proporciona un método de preparar una mezcla de aleación en particular mejorada, útil en el control de la aplicación de los elementos titanio, aluminio o sus combinaciones a las superficies de artículos.

30.-

Las ventajas del invento se comprenderán más claramente por la siguiente descripción detallada, representativa de ejemplos, y por el dibujo, que es una relación gráfica de fases asociada con Ti, Al y C.

En pocas palabras, el presente invento proporciona un método de preparar una mezcla en partículas de aleación en polvo ternaria de Ti, Al y C en la gama, en peso, de 50-70% de titanio, 20-48% de aluminio y 0,5-9% de carbono y combinado. La aleación tiene una dispersión de carburo complejo de Ti_2AlC sustancialmente acicular en una matriz de titanio o aluminio o sus aleaciones, preferiblemente la Ti-Al binaria con el titanio en la gamma del diagrama de fases Ti-Al.

35.-

40.-

La mezcla en partículas incluye un activador de haluro que reaccionará con los elementos metálicos de la aleación ternaria para formar un haluro. Con preferencia, el activador se selecciona de entre los cloruros y fluoruros de amonio y de los metales alcalinos del grupo IA de la Tabla Periódica de los Elementos. Un activador muy práctico es un haluro elegido de entre NaF, KF, NH_4Cl y NH_4F e incluido en una cantidad de 0,1 a 10% en peso de la mezcla.

45.-

50.-

Un aspecto del presente invento es el reconocimiento de una importante relación entre el aluminio, el titanio y el carbono, denominada en esta memoria Factor de Depósito o (F/D). Esta relación es un denominador común para el control del uso de la mezcla en partículas, especialmente para

55.-



el depósito conjunto de Al y Ti. Es útil para definir la concentración de aluminio en la matriz de Ti-Al de la aleación ternaria en relación con la composición estequiométrica del compuesto Ti Al para uso en procedimientos de recubrimiento del tipo de difusión.

60.- La bibliografía describe una aleación binaria de titanio y aluminio para uso en un procedimiento de recubrimiento por difusión o en paquete al cual se refiere el presente invento. El depósito hecho desde tal aleación binaria de titanio y aluminio ha dado como resultado recubrimientos muy útiles en ciertas condiciones. Sin embargo, se ha encontrado necesario incluir resistencia a la corrosión en caliente así como resistencia a la oxidación en un sistema de recubrimiento para condiciones más corrosivas a temperaturas elevadas.

65.- Se reconoció que, cuando los elementos titanio, aluminio y carbono están incluidos en una aleación ternaria en la gama particular de composiciones de 50-70% de Ti, 20-48% de Al y 0,5-9% de C (combinado), se forma un sistema de fases múltiples que incluye una matriz, una forma de la cual es una aleación binaria Ti-Al con una dispersión de carburo de complejo Ti_2AlC . Se reconoció, además, que el depósito de aluminio, de titanio, o de ambos, desde tal sistema de fases múltiples, como se necesita para la superficie particular que se está tratando, puede controlarse cuando la aleación ternaria está en forma de polvo o de partículas y está mezclada con un tipo apropiado de activador de halogenuro.

70.- La gama de composiciones de la aleación ternaria del presente invento es particularmente adecuada para el control del depósito conjunto de aluminio y titanio o, si se desea, individualmente de aluminio o de titanio. Esto se discutirá



rante la evaluación de tal aleación ternaria en forma de polvo en un procedimiento de recubrimiento por difusión en paquete, se reconoció que una diferencia en el comportamiento del recubrimiento se basaba, al menos en parte, en el contenido en carbono de la aleación. Los polvos que incluyen 90.- carbono combinado por debajo de 0,5% en peso respondían de modo diferente a los que contenían en el margen de 0,5-9% en peso de carbono combinado.

Se encontró que se necesita el carbono para formar el 95.- carburo complejo Ti_2AlC . Por debajo de 0,5% en peso, está presente carbono insuficiente para llevar a cabo por completo tal función. También, se reconoció que una interacción singular y muy importante entre el carbono y los elementos aluminio y titanio, dentro del margen de 0,5-9% en peso de 100.- carbono combinado, permite un control del depósito relativo de titanio y de aluminio por la juiciosa selección de la cantidad de carbono que puede combinarse en la aleación para formar el carburo complejo Ti_2AlC . Esta relación, denominada Factor de Depósito, puede reducirse a una forma matemática como luego describimos. Por el uso de esta relación, puede 105.- hacerse que un sistema de recubrimiento se adapte "a la medida" específicamente para la superficie superaleada a la cual ha de aplicarse así como para la aplicación del artículo que incluye dicha superficie. Para piezas de motores de 110.- chorro, este invento es utilísimo para depositar conjuntamente y difundir tanto aluminio como titanio en superficies superaleadas, particularmente las basadas en los elementos níquel o cobalto.

La mezcla en partículas para tratamiento en paquete in- 115.- cluye un polvo de la aleación ternaria de fases múltiples de



- titanio, aluminio y carbono en el margen arriba definido; un material de carga inerte, que no reaccionará con otros componentes de la mezcla, para impedir la sinterización del polvo; y un activador de haluro, preferiblemente del tipo
- 120.- antes definido, que reacciona con los elementos a depositar para formar un compuesto volátil. Un material de carga que se ha encontrado satisfactorio y que se usó extensamente al evaluar el presente invento es el polvo de óxido refractario de alúmina, que comprende de 10 a 80% en peso de la mezcla total de paquete. Durante la preparación de dicha mezcla,
- 125.- el polvo de carga, la aleación ternaria en polvo y el activador se mezclan entre sí, por ejemplo en un mezclador ordinario para polvo.
- Típicos de ejemplos de la aleación ternaria de Ti, Al
- 130.- y C evaluados en relación con el presente invento son los mostrados en la siguiente Tabla I. La cantidad de carbono mostrada es la que se analizó y resultó estar combinada en forma de complejo de carburo Ti_2AlC . El carburo complejo Ti_2AlC fue identificado específicamente por análisis químico del residuo de fase acicular extraído de la matriz así
- 135.- como por análisis por micro-sondas electrónicas. El ensayo de difracción a los rayos X identificó el carburo complejo Ti_2AlC como poseedor de una red hexagonal muy densa, en lugar de las conocidas estructuras cúbicas usualmente halladas en la gama de Ti alfa. Algunos de los polvos de aleaciones incluían pequeñas cantidades de carbono sin combinar. Durante la evaluación, se vió que tal carbono sin combinar carecía de efecto perjudicial sobre el presente invento.
- 140.-



TABLA I

145.- Resto, impurezas y carbono no combinado.

Composición en peso por ciento.

<u>Ejemplo</u>	<u>Ti</u>	<u>Al</u>	<u>C*</u>	<u>F/D</u>
1	56,4	28,7	9,08	17,2
2	54,7	36,5	4,73	15,7
150.- 3	58,9	34,5	5,75	14,3
4	58,6	33,2	6,00	13,7
5	58,4	34,7	5,04	13,6
6	55,8	35,5	4,17	13,5
7	59,6	34,2	5,54	13,4
155.- 8	59,4	35,0	5,12	13,0
9	61,1	34,8	5,3	12,3
10	60,7	34,4	4,9	11,9
11	59,2	35,3	4,1	11,2
12	61,0	33,5	5,2	11,0
160.- 13	60,9	34,9	4,5	10,7
14	60,6	33,5	4,5	9,6
15	62,7	31,8	5,2	8,3
16	62,6	32,3	4,6	7,6
17	60,3	38,9	0,7	6,6
165.- 18	62,4	34,6	2,7	5,6
19	64,3	30,5	4,8	5,3
20	60,7	38,6	0,4	5,2
21	60,6	38,1	0,5	5,1
22	62,6	38,5	0,8	5,0
170.- 23	61,0	35,7	0,8	3,3
24	64,6	34,6	0,7	0,1

* Combinado.

Los ejemplos de la Tabla I se han dado en el orden de
 disminución del Factor de Depósito (F/D). Los análisis han
 175.- mostrado que, para la aplicación del presente invento a com-



ponentes críticamente dimensionados tales como piezas de motores de chorro, es necesario mantener la ganancia de peso resultante de la operación de aplicación del recubrimiento a un nivel razonablemente bajo. Como se muestra en la 180.- Tabla II, resulta un Factor de Depósito de 17, inesperadamente, en casi el doble de la ganancia de peso, en comparación con un Factor de Depósito de 16. Así, un aspecto preferido del presente invento limita la composición del polvo ternario usado a un Factor de Depósito de 16 o menos.

185.-

TABLA II

Efecto del tratamiento.

<u>Ejemplo</u>	<u>F/D</u>	<u>Ganancia de peso (mg/cm²)</u>
1	17,2	27,2
2	15,7	15,6
190.- 3	14,3	12,4
5	13,6	11,0
8	13,0	12,3
9	12,3	9,4
10	11,9	8,4
195.- 12	11,0	6,5
13	10,7	6,0
14	9,6	5,1
15	8,3	6,0
16	7,6	5,2
200.- 18	5,6	5,5
19	5,3	6,0

El método específico usado para obtener los datos de que es típica la Tabla II incluía el uso de una mezcla de empacotar de aproximadamente 40% de la aleación ternaria 205.- mostrada y 60% de polvo de alúmina, a lo cual se había aña-



210.- dido 0,2% en peso de NH_4F como activador en polvo. Las muestras tratadas eran de una superaleación a base de níquel, denominada a veces René 41 y tenían una composición nominal, en peso, de 19% de cromo, 11% de cobalto, 10% de molibdeno, 3% de titanio, 1,5% de aluminio, 0,1% de carbono, 0,005% de boro, siendo el resto esencialmente níquel e impurezas accidentales.

215.- Como puede verse en la Tabla II, las aleaciones ternarias de la mezcla que tienen un factor de depósito de hasta 11, dieron como resultado una ganancia en peso relativamente uniforme. Sin embargo, las aleaciones ternarias con un Factor de Depósito de entre 11 y 16, mostraron una velocidad lentamente creciente de ganancia de peso. Por encima de 16, la velocidad de la ganancia de peso resultó en extremo rápida.

220.- Como se indicó antes, el Factor de Depósito asociado al presente invento es una medida del aluminio en exceso de la suma de la cantidad que formará el compuesto estequiométrico Al-Ti en la matriz de aleación binaria de titanio y aluminio, estando el titanio no estequiométrico en la forma gamma. Como señalaremos más tarde en relación con el dibujo, esta forma preferida evita la formación de cantidades sustanciales de TiAl_3 que, en ciertas condiciones de las composiciones, pueden precipitar en el Ti gamma de la matriz.

225.- El Factor de Depósito, F/D, es un número sin dimensión relacionado con el reconocimiento, por el presente invento, de la interacción singular del carbono con el aluminio y el titanio. Así, el Factor de Depósito es un útil matemático que define físicamente esta interacción singular considerando la cantidad efectiva de carbono como aquélla que se re-

230.-

235.-



fiere al estado combinado en forma de carburo complejo Ti_2AlC . El Factor de Depósito, que es una medida del exceso de aluminio, como antes se ha dicho, puede derivarse o explicarse matemáticamente como sigue:

240.- (1) $Ti_{\text{aleación}} - Ti_{(Ti_2AlC)} = Ti \text{ libre para matriz} = X$

$$X = Ti_{\text{aleación}} - \left(\frac{47,90 \times 2}{12,01} \right) C$$

(2) $Al_{\text{aleación}} - Al_{(Ti_2AlC)} = Al \text{ libre para matriz} = Y$

245.- $Y = Al_{\text{aleación}} - \left(\frac{26,98}{12,01} \right) C$

(3) Peso atómico en gramos equivalente de Al para formar

$$TiAl = Z$$

250.- $Z = \left(\frac{26,98}{47,90} \right) X$

(4) $F/D = Y - Z = Al + 2,25 C - 0,562 Ti$

Donde Al, C y Ti están en por ciento en peso y C es carbono combinado en el Ti_2AlC y no el carbono total.

Una vez que se ha establecido la zona específica de la relación de fases, mostrada y descrita más tarde en relación con el dibujo, el Factor de Depósito puede obtenerse aproximadamente de:

255.-

$$F/D = Al + 2 C - \frac{Ti}{2}$$

El número F/D, que representa un equilibrio de materiales, define para los números positivos el aluminio de la matriz en exceso de la composición estequiométrica TiAl. Por tanto, representa el aluminio en exceso que está disponible para el depósito del recubrimiento. Cuando el número F/D llega a cero, no hay exceso de aluminio sobre la cantidad de Ti en la matriz y las fases restantes son de Ti_2AlC y

260.-

265.-



TiAl estequiométrico. En tal punto, con una aleación ternaria debidamente activada, como se describió antes, serán depositados de la misma manera números iguales de aluminio y titanio. Si el número F/D es menor que cero, hay un exceso de T y el depósito de Ti se hará todavía más pronunciado. Así es posible controlar, por medio del presente invento, el depósito de aluminio o de titanio o de combinaciones de ambos.

Estas diversas fases y depósitos relativos de aluminio y titanio se entenderán mejor haciendo referencia al dibujo. Usando la relación del Factor de Depósito antes descrita, se calculó una serie de números de F/D para varias composiciones de aleaciones ternarias Ti-AlC. Como se muestra en el dibujo, los números F/D se trazaron entonces en función del contenido en aluminio de la aleación para contenidos en carbono en la gama entre 0 y 10% en peso.

Durante la evaluación del presente invento, se ha visto que gran número de composiciones que variaban en cantidades de titanio, aluminio y carbono, pero que tenían el mismo número F/D, resultaban comportarse idénticamente durante un ciclo de tratamiento dado para una superficie de aleación particular. Se reconoció que, cualquiera que sea el contenido en aluminio de la aleación ternaria, el aluminio disponible para el depósito será siempre el mismo si los números de F/D son iguales. Análogamente este tipo de trazado gráfico puede usarse para encontrar números de F/D de polvos de aleaciones ternarias para la práctica del presente invento si las concentraciones de aluminio y carbono se conocen. Una evaluación de una diversidad de polvos de aleaciones ternarias de titanio, aluminio y carbono, junto con su comportamiento fi-



sico, permitió la construcción de las líneas limítrofes de las fases presentadas en el dibujo.

- 300.- Durante una evaluación de la gran variedad de aleaciones sobre las cuales está basado el dibujo, se reconoció que aquellas aleaciones ternarias que tienen número de F/D menor que cero, y por tanto se hallan dentro del área AGHBA, incluyen titanio en la matriz en estado alfa y tienen un exceso de titanio, en vez de aluminio. Las superficies o los recubrimientos producidos a partir de estas formas de aleación pueden ser útiles en ciertos casos. Sin embargo, la resistencia a la oxidación y a la corrosión en caliente es menor que la producida a partir de aleaciones que se encuentran a la derecha de la línea vertical A B, en cuya zona se forma el titanio gamma. Por consiguiente, en su forma preferida, el presente invento define el número F/D como mayor que cero. Además, se encontró que ocurre un cambio de fase en la zona de un número F/D de aproximadamente 18. Este cambio está representado en el dibujo por la línea de trazos CD. Por encima de esa área, la matriz puede incluir cantidades sustanciales de $TiAl_3$ que tiende a producir recubrimientos de espesor excesivo. Por tanto, la forma del presente invento específicamente preferida define el número F/D como situado entre 0 y 18 aproximadamente.
- 310.- Se encontró que la matriz en la zona ALFA es predominantemente de aluminio y que sólo se depositará aluminio a velocidad o en proporción relativamente grandes a partir de tal sistema. Como el presente invento tiene como uno de sus objetos principales la creación de un tratamiento superficial mejorado que mantenga sustancialmente las dimensiones originales del artículos que se está tratando, la rápida deposi-
- 315.-
- 320.-
- 325.-



ción del aluminio, aunque útil en ciertos casos, no se prefiere de modo específico para componentes de motores de chorro. Por tanto, la forma específicamente preferida del presente invento considera el uso de la aleación ternaria de aluminio, titanio y carbono dentro de la zona del dibujo definida por ABCDA, con una composición en peso de 50-70% de titanio, 20-48% de aluminio y 0,5-9% de carbono (combinado) y un número F/D de entre 0 y 18.

Como se dijo antes, el carbono desempeña una misión importante en la aleación ternaria del presente invento. Por ejemplo, cuando se usó la aleación ternaria del ejemplo 20, con un contenido real de carbono combinado de 0,35%, para recubrir una muestra del tipo y en la forma antes descritos, el recubrimiento resultante incluyó cantidades relativamente grandes de titanio y tenía poca resistencia, relativamente, a la oxidación y a la corrosión en caliente. Una investigación similar en relación con la forma de aleación del ejemplo 1, con un contenido de carbono combinado de aproximadamente 9% y un contenido total de carbono de 12% aproximadamente, mostró el comienzo de la formación de altas concentraciones del $TiAl$ indeseable. También estaba presente el TiC indeseable. Evaluaciones subsiguientes de los recubrimientos hechos con polvos de la aleación del ejemplo 1, mostraron una velocidad muy grande de depósito del recubrimiento, dando como resultado un espesor excesivo. Esta rápida ganancia de peso, mostrada en la Tabla II, indica una clase diferente de mecanismo que empieza a ocurrir a números de F/D mayores de aproximadamente 16. Se cree que esto está asociado con compuestos tales como $TiAl_3$ en la matriz. Por tanto, la forma preferida del presente invento evita la alea-



ción ternaria de titanio, aluminio y carbono, que forme cantidades sustanciales de $TiAl_3$.

- 360.- Como se muestra en el dibujo y por estas razones, la gama de carbono combinado en tales aleaciones ternarias está limitada a 9% en peso. Con, al menos, 0,5% en peso de carbono presente, el aluminio se deposita preferiblemente junto con algo de titanio. Con cantidades de carbono menores, o en ausencia de carbono, parecen depositarse cantidades sustancialmente iguales de titanio y aluminio. Como las
- 365.- cantidades mayores de titanio, tales como ocurrirían en este último caso, pueden tener un efecto perjudicial sobre la resistencia a la oxidación y a la corrosión en caliente, el presente invento exige la presencia de carbono combinado como se describió antes, dentro de un margen crítico.
- 370.- Las muestras de la citada aleación René 41 a las cuales se habían aplicado las aleaciones ternarias de la Tabla I por el método específico antes descrito, se ensayaron en condiciones oxidantes 1120^o durante 23 horas. Los estudios fotomicrográficos de las muestras después del ensayo mostraron que la zona de difusión interior de las muestras recubiertas con polcos con un número F/D bajo, tales como en los ejemplos 16 y 18, parecía disolverse más extensamente que las recubiertas con polvos de números de F/D altos, tales como en los ejemplos 1 y 7. En el caso de las muestras recubiertas con el polvo del ejemplo 1, con un número F/D de
- 375.- 17 aproximadamente, se observaron indeseables vacíos en la difusión en la zona de difusión interior. Tales vacíos, cuando son continuos, pueden hacer que salte el recubrimiento. También, pueden convertirse en lugares naturales para altas
- 380.- concentraciones de esfuerzos que desarrollan grietas que con-
- 385.-



ducen a fallos prematuros por fatiga.

- 390.- Los recubrimientos producidos a partir de aleaciones ternarias de la Tabla I con un Factor de Depósito entre 3 y 16, dieron como resultado un contenido en titanio relativamente bajo. Sin embargo, los recubrimientos resultantes del uso de los polvos de aleaciones ternarias con un número de F/D cercano o por debajo de cero, dieron como resultado concentraciones de titanio relativamente elevadas en el recubrimiento. El ensayo de oxidación de las muestras recubiertas con las aleaciones ternarias de la Tabla I mostró un gran fallo en las muestras recubiertas con elevadas concentraciones de titanio, al paso que los recubrimientos con menores concentraciones de titanio no mostraron indicación de ataque por oxidación, incluso aunque los recubrimientos eran de igual espesor y se expusieron a los mismos parámetros de oxidación.

- 400.- Se cree que los recubrimientos con concentraciones de titanio mayores, cuando se aplican a superaleaciones a base de níquel, exhiben mala resistencia a la oxidación como resultado de la formación de una fase de $Ni_3(Al, Ti)$ rica en titanio, poco resistente a la oxidación, en la capa exterior del recubrimiento. Los compuestos preferidos en tales recubrimientos, son $NiAl$ o $NiAl$ rico en aluminio que tienen resistencia excelente a la oxidación a alta temperatura.
- 405.- Por ensayos de esta naturaleza, se ha visto que, cuando el número F/D de un polvo de aleación ternaria llega al valor de cero, el polvo ve reducida su eficacia como medio de recubrimiento para producir los recubrimientos de máxima resistencia a la oxidación.

- 410.- Como se dijo antes, se ha visto que el contenido en ti-



- 420.- tanio del recubrimiento producido de acuerdo con el presente invento aumenta al disminuir los números F/D. Los ensayos de oxidación a 1120° durante 23 horas se realizaron sobre muestras de la aleación René 41 antes descrita, usando la aleación ternaria de los ejemplos 4, 5 y 18 de la Tabla I. Los resultados mostraron que el fallo por oxidación de tal recubrimiento ocurrirá en ciertas superaleaciones a base de níquel por el uso de aquellos polvos de aleación ternaria con un número F/D de menos de 5. Por ejemplo, una mezcla de empaquetar que incluye la aleación ternaria del ejemplo 18, con un número inicial F/D de 5,6, se usó en aplicaciones repetidas que disminuían el número F/D por el uso a 2,8 y luego a 0,6. El fallo por oxidación del recubrimiento, que ocurrió a un número de F/D de 2,8, se cree que es debido al resultado del mayor contenido en titanio del recubrimiento, formando la fase de $Ni_3(Al, Ti)$ rica en titanio, menos resistente a la oxidación. Sin embargo, en otra evaluación similar, cuando se aplicó el polvo del ejemplo 4 repetidamente, disminuyendo así el número de F/D desde 13,7 a 10,2 a 9,2, las características a la oxidación del recubrimiento aplicado siguieron siendo sustancialmente las mismas y no se observó fallo por oxidación. Análogamente, el polvo de aleación del ejemplo 5 con número de F/D de 13,6, se redujo por aplicación repetida a 12,0 y luego a 10,4. El recubrimiento resultante no mostró disminución sustancial de su resistencia a la oxidación. Es interesante notar que los estudios microfotográficos de la muestra del ejemplo 5 para la oxidación, reducido por el uso a un número de F/D de 10,4, parece casi idéntica a la muestra del ejemplo 4 para la oxidación, con un número de F/D reducido a 10,2 por el uso, aun-
- 425.-
- 430.-
- 435.-
- 440.-
- 445.-



que las dos aleaciones ternarias usadas en la mezcla de empaquetar tenían composiciones diferentes dentro de la gama del presente invento.

- 450.- Aún cuando los recubrimientos arriba descritos sobre aleaciones basadas en níquel consisten principalmente en NiAl(Ti), el recubrimiento formado sobre una aleación basada en cobalto usando los mismos polvos e iguales parámetros de tratamiento, consiste principalmente en CoAl(Ti). Como hemos señalado antes, el compuesto de NiAl tiene excelente
- 455.- resistencia a la oxidación. Sin embargo, a medida que el Al es reemplazado por Ti, la resistencia a la oxidación tiende a disminuir. Esto se hace aún más evidente cuando el Ti reemplaza al Al en CoAl en aleaciones a base de cobalto, tal como una consistente nominalmente, en peso, en 25% de cromo,
- 460.- 10% de níquel, 7,5% de tungsteno, 0,50% de carbono, siendo el resto cobalto, denominada a veces aleación X-40. Esta disminución de la resistencia a la oxidación, está basada en el hecho de que el titanio de cobalto (CoTi) es un compuesto con una resistencia a la oxidación relativamente escasa en
- 465.- comparación con el CoAl, que es extremadamente resistente a la oxidación.

- Por consiguiente, la presencia de una fuerte concentración de titanio en tales aleaciones a base de cobalto recubiertas es indeseable, aunque sea necesaria una pequeña cantidad de titanio para tener una buena resistencia a la
- 470.- corrosión en caliente (sulfuración). La evaluación del presente invento incluyó la aplicación de diversos polvos de aleaciones ternarias de la Tabla I a probetas de aleación X-40 a base de cobalto en la manera arriba descrita en relación
- 475.- con las aleaciones a base de níquel. Por ejemplo, la evalua-



ción del polvo del ejemplo 18, con un número F/D de 5,6 y concentraciones excesivas de titanio en el revestimiento en forma de $CoTi$, dió como resultado el fallo del revestimiento durante la prueba de oxidación. Otras probetas recubiertas
480.- con polvos con números F/D de 13,6 (ejemplo 5) y 13,7 (ejemplo 4) no mostraron evidencia de fallos por oxidación incluso después de varios usos repetidos, que redujeron el F/D sustancialmente.

Como se dijo antes, ciertas cantidades de carbono sin
485.- combinar, por ejemplo de hasta 3% en peso o más, pueden estar presentes sin afectar perjudicialmente a la aleación ternaria. Además, pueden estar presentes pequeñas cantidades de impurezas tales como níquel, manganeso, cromo y hierro, en la cantidad total de aproximadamente 2% en peso.

490.- Se realizó un tipo de evaluación de la corrosión en caliente del recubrimiento resultante del presente invento en un túnel de llama de oxidación dinámica provisto de medios para la ingestión de una solución al 1,6% de cloruro sódico/sulfato sódico y producir una concentración corrosiva de
495.- aproximadamente 100 ppm. La relación cloruro sódico/sulfato sódico era de 9:1, simulando muy de cerca la relación cloro/sulfato en el agua de mar. Uno de tales ensayos se realizó sobre la sección superficial del perfil de aal de paletas de turbina de motor de chorro, de aleación a base de níquel,
500.- con una composición nominal, en peso, de 18% de cromo, 3% de titanio, 3% de aluminio, 18% de cobalto, 4% de molibdeno, 0,005% de boro, 0,05% de carbono, y el resto níquel e impurezas accidentales. La mezcla de empaquetar usada de la manera arriba descrita incluía la aleación ternaria en peso
505.- de 62,0% de titanio, 34,8% de aluminio, 4,6% de carbono to-



tal, 0,16% de carbono libre, con menos de 0,15% de hierro. La aleación fue mezclada con alúmina en polvo en una cantidad tal que la aleación ternaria consistía esencialmente en 40% en peso y el polvo de alúmina formaba aproximadamente 60% en peso de la mezcla de empaquetar. A esta mezcla se añadió 0,2% en peso de activador de fluoruro de amonio. El tratamiento se realizó a 1065^o durante 4 horas. Además, se hizo una prueba comparativa con el mismo artículo recubierto con dos revestimientos del tipo de difusión empaquetada a alta temperatura comercialmente disponibles usados normalmente como recubrimiento en la producción de perfiles de ala de paletas de turbina de motor de chorro. Después de los ensayos de 25 y 50 horas a temperaturas que fluctuaban entre 870 y 980^o para simular el funcionamiento del motor, se percibió un ataque por corrosión sobre los perfiles de ala recubiertos con los recubrimientos conocidos, al paso que el recubrimiento proporcionado por el presente invento, virtualmente, no resultó afectado. Por comparación con probetas de control y por los ensayos subsiguientes en el motor, se encontró que los ensayos en túnel con llama de corrosión caliente simulan de manera muy aproximada el ensayo real del motor.

Se usaron la misma mezcla de paquete específica y el mismo método de aplicación que se han descrito en lo que antecede para aplicar un recubrimiento superficial a una aleación a base de hierro muy conocida y usada, denominada acero inoxidable A.I.S.I. 321. Los resultados fueron aproximadamente los mismos que los obtenidos de la aplicación de ese material a la superaleación a base de níquel antes descrita. Por consiguiente, el presente invento es particular-



mente útil en relación con la protección superficial de las aleaciones basadas en los elementos de triada de transición muy afines hierro, cobalto y níquel.

- La mezcla de paquete en partículas del presente invento incluye un polvo de la aleación ternaria de fase múltiple de titanio, aluminio y carbono como antes se ha descrito en el margen de 20 a 90% de la mezcla; un material de carga inerte para impedir la sinterización del polvo, en una cantidad de 10 a 90% en peso; y un activador de haluro, seleccionado con preferencia de entre los cloruros y los fluoruros de amonio y de los metales alcalinos del grupo I A del Sistema Periódico de Elementos. El uso de ciertos activadores de esta clase en el margen de 0,2 a 10% en peso de la mezcla ha sido ya descrito en otra solicitud. El uso de estos activadores de haluro como el fluoruro sódico, el cloruro potásico, el cloruro amónico y el fluoruro amónico en mezclas de paquete antes descritas ha demostrado que ese margen es aplicable también al presente invento. Además, se han probado, y se han encontrado satisfactorios, los bromuros y los yoduros, aunque los mismos son de acción más lenta. Algunos activadores de haluro, como el fluoruro de cromo, por ejemplo, en una cantidad de 0,5% con la mezcla de paquete específica últimamente descrita, resultaron operar satisfactoriamente como activadores en el presente invento. Además, se encontró que pueden obtenerse buenos resultados con los activadores más reactivos, tales como el cloruro amónico, el cloruro potásico, el cloruro sódico y el fluoruro amónico cuando se incluyen en la mezcla de paquete en una cantidad algo menor que el 0,2%. Esta cantidad, que se cita aquí como de 0,1% es una cantidad pequeña pero razonablemente efectiva.
- 540.-
545.-
550.-
555.-
560.-
565.-



Los activadores de haluro en el margen de 0,1 a 10% en peso pueden incluirse en la mezcla en partículas y en la práctica del método del presente invento. Sin embargo, los activadores más reactivos del tipo antes descrito tienen a llevar a cabo su función de provocar la transferencia de cantidades apropiadas de aluminio y titanio en un punto relativamente bajo de la gama útil. Un mecanismo simplificado típico para el recubrimiento de una aleación a base de níquel en aluminio a partir de la aleación ternaria de titanio, aluminio y carbono, usando fluoruro amónico como portador de haluro, supone primero la reacción para producir fluoruro de aluminio y fluoruro de amonio y el ión amonio. Luego, ocurre una reacción con níquel en la superficie de la aleación a base de níquel para formar un aluminio de níquel. El empleo de extensas cantidades de activador puede dar como resultado la transferencia de demasiado titanio, reduciendo de este modo la resistencia del recubrimiento a la oxidación.

Se ha encontrado que con los activadores más reactivos, la velocidad de conversión de elementos tales como el aluminio en la aleación ternaria a la forma haluro antes de la reacción con la superficie del artículo aumenta hasta un contenido de 2% de activador en la mezcla. Luego, hay un aumento mucho más lento en la velocidad, si es que lo hay. Usualmente, tal aumento pequeño de velocidad no justificaría la inclusión de cantidades mayores de activador desde un punto de vista práctico y económico. Por consiguiente, la gama preferida para la inclusión de los activadores reactivos tales como fluoruro sódico, fluoruro potásico, cloruro amónico y fluoruro amónico, es de 0,1 a 2%. Además, aunque la temperatura de tratamiento preferida es de unos 870 a unos 1150° C,



por ejemplo durante 1 a 4 horas, se ha visto que los activadores de haluro reaccionarán con un elemento de la aleación ternaria a temperaturas tan bajas como de unos 650^o.

N O T A.

=====

600.- Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes:

- 1^o.- Un método de preparar una mezcla en partículas de varios componentes para uso en el recubrimiento de una superficie de un artículo a base de elementos seleccionados del grupo consistente en níquel, cobalto y hierro, que consiste en esencia en mezclar: (a) 20-90% en peso de una aleación ternaria en polvo consistente en 50-70% de Ti, 20-48% de Al y 0,5-9% de carbono combinado, teniendo la aleación una dispersión de carburo complejo Ti_2AlC en una matriz de Ti, Al o sus aleaciones; (b) 10-80% en peso de un material de carga inerte que no reaccione con otros componentes de la mezcla durante el uso de la misma; y (c) 0,1-10% en peso de un activador de halogenuro que reaccione con un elemento metálico de la aleación ternaria para formar un halogenuro del elemento metálico.

2^o.- Un método según el punto 1^o, en el cual la aleación ternaria está dentro de la zona ABCDA del dibujo; el material de carga inerte es un óxido refractario; y el activador de halogenuro está entre 0,1 y 10% en peso y está seleccionado del grupo consistente en los cloruros y fluoruros de amonio y de los metales alcalinos del Grupo IA de la Tabla Periódica de los Elementos.

3^o.- Un método según el punto 2^o, que comprende mezclas,



625.- en peso: 30-50% de la aleación ternaria del punto 1º; 50-70% de óxido refractario; y 0,1-10% de activador de halogenuro.

4º.- Un método según el punto 3º, en el cual el activador de halogenuro es una sal de amonio en cantidad entre 0,1 y 2% en peso de la mezcla.

630.- 5º.- "UN METODO DE PREPARAR UNA MEZCLA EN PARTICULAS DE VARIOS COMPONENTES PARA USO EN EL RECUBRIMIENTO DE UNA SUPERFICIE DE UN ARTICULO", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 634 líneas, y a título de ejemplo se representa en el adjunto dibujo.

Madrid, 14 ENE 1969

