



370900

370956

CLASIFICACION	e-23
US	e

MEMORIA DESCRIPTIVA.
=====

PATENTE DE INVENCION.

P A I S : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UN METODO DE DIFUSION PARA APLICAR UN
"RECUBRIMIENTO METALICO A UN ARTICULO
"QUE TIENE UNA SUPERFICIE METALICA QUE
"INCLUYE UN ELEMENTO METALICO DE BASE".

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

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

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

(P. 3017 - CG)
(Dkt. 13D-4992)



370956

Una forma de aumentar la vida útil de funcionamiento de un componente que opera a una temperatura elevada, en un moderno aparato productor de fuerza tal como un turbomotor, es interdifundir con la superficie del componente un

- 5.- recubrimiento protector a alta temperatura. Se ha informado acerca de varios tipos de recubrimientos y son bien conocidos en la técnica del recubrimiento como recubrimientos del tipo de difusión a alta temperatura.

Una aleación ternaria, útil en una mezcla en partículas de componentes múltiples y en un método de recubrimiento del tipo de difusión metálica consiste esencialmente en 50-70% Ti, 20-48% Al y 0,5-9% de carbono combinado en peso y tiene una dispersión de carburo complejo Ti_2AlC en una matriz de Ti ó Al o sus aleaciones. La mezcla en partículas

- 15.- incluye, junto con la aleación y una carga inerte, 0,1-10% en peso de un activador de sal de haluro que reaccionará con un elemento metálico de la aleación ternaria para formar un haluro de tal elemento metálico en condiciones de tiempo y temperatura suficientes, en una atmósfera no oxidante. Se prefieren los cloruros y los fluoruros de amonio y de los metales alcalinos del Grupo IA de la Tabla Periódica de los Elementos. Se prefiere, específicamente, un 0,1-2% de haluros, elegidos de entre NaF, KF, NH_4Cl y NH_4F .

- 25.- El recubrimiento del tipo de difusión de características desusadas que resulta del uso de ese método descrito,



está siendo aplicado actualmente en la producción real. Sin embargo, a pesar de los beneficios del recubrimiento y de otros recubrimientos similares, se ha comprendido que se necesitan aún otras mejoras, no sólo en la resistencia a la oxidación, sino también a la sulfuración, algunas veces denominada corrosión en caliente.

En pocas palabras, el presente invento mejora el recubrimiento del tipo antes mencionado, proporcionando un recubrimiento de una combinación mejorada de resistencia a la oxidación y a la sulfuración. Tal recubrimiento mejorado tiene una parte exterior que actuará como barrera contra la interdifusión entre los ambientes oxidante y sulfurante alrededor de un artículo recubierto y el metal de base del artículo.

Se ha comprendido que puede obtenerse una combinación mejorada de resistencia a la oxidación y a la sulfuración en un recubrimiento unido por difusión de 0,025-0,125 mm., medido en estado recubierto, empotrando en una parte exterior del recubrimiento, tal como el antes descrito, 5-50% en volumen de partículas de óxido ocluidas de 1-20 micras de tamaño y térmicamente estables, hasta al menos 1093°C. Tal dispersión en la parte exterior puede conseguirse, de acuerdo con el método del presente invento, aplicando primero a una superficie de un artículo a recubrir, un recubrimiento transitorio de 0,025-0,625 mm. de grueso, de partículas de óxido en condición de adherentes de modo suelto, no unidas por fusión, permeables al vapor y de un tipo que no entrará en reacción con el recubrimiento por difusión metálica. Luego, el recubrimiento, por difusión metálica penetra a través de las partículas del recubrimiento transitorio

370956



60.- ocluyendo las partículas de la parte exterior del recubrimiento durante el ciclo de calentamiento. Como las partículas de óxido son de un tamaño de 1-20 micras y son así lo suficientemente grandes como para no poder moverse entre los intersticios en el metal o aleación de base, las partículas de óxido están confinadas en la parte exterior del recubrimiento.

65.- La vida útil de los recubrimientos por difusión metálica aplicados a componentes que funcionan a temperatura elevada, tales como los de un turbomotor de gas, depende de forma significativa, de la estabilidad de la cara de contacto entre el recubrimiento y el metal de base al cual ha sido aplicado. Naturalmente, tal vida del recubrimiento depende además de la degradación de la superficie del recubrimiento resultante del contacto con ambientes erosivos, corrosivos u oxidantes. Sin embargo, la inhibición de la difusión a través del recubrimiento de los agentes oxidantes y sulfurantes hacia la cara de contacto del metal de base del recubrimiento, puede alargar significativamente la vida útil del recubrimiento. El presente invento, reconoce que la introducción de las partículas de óxido antes definidas en una parte exterior del recubrimiento, da como resultado una barrera contra la emigración indeseable.

75.- Como ejemplo específico, una aleación ternaria en polvo, usada en la evaluación del presente invento, consistía, nominalmente, en peso, en 61% Ti, 34% Al y aproximadamente 5% de carbono combinado. Esta aleación ternaria en forma de polvo se identificará en lo que sigue como "Aleación C". Antes de la preparación de las muestras para la evaluación del presente invento, una mezcla de 40% en peso de Aleación



- C en polvo y 60% en peso de Al_2O_3 en polvo, se mezcló con 0,2% en peso de NH_4F . En este tipo de mezcla en partículas, el Al_2O_3 en polvo actúa para inhibir la sinterización de los polvos de Aleación C, pero no entra en el proceso de
- 90.- recubrimiento.
- El método del presente invento propone la aplicación, a la superficie de un artículo a recubrir por difusión, de partículas de óxido estables a la temperatura y al mecanismo de tratamiento como recubrimiento transitorio o preliminar en condiciones de no unidas por fusión, adheridas de modo suelto y permeables al vapor. Esto puede conseguirse, y se consiguió en este ejemplo, haciendo primero una suspensión de las partículas de óxido en un líquido aglutinante que se descompondrá sin dejar residuos al calentar. Por
- 95.- ejemplo, puede usarse una resina acrílica en tolueno o acetona. Como se describe después, el espesor del recubrimiento transitorio no es crítico. Por tanto, puede ajustarse la concentración de la suspensión para proporcionar, por ejemplo, de 0,025 a 0,625 mm. de óxido sobre la superficie. Sin
- 100.- embargo, desde un punto de vista práctico, no son necesarios más de 0,38 mm. Aunque las partículas de óxido son de tamaño no mayor de 20 micras, se prefiere que esté presente una variedad de tamaños de partículas, en vez de que todas las partículas sean del mismo tamaño.
- 105.-
- 110.- Se ha evaluado una variedad de óxidos estables térmicamente y al tratamiento incluyendo óxidos de titanio, aluminio y sus mezclas, en relación con el presente invento. Se prefiere usar TiO_2 o Al_2O_3 o sus mezclas, en tamaños de partícula de 1-20 micras, en el presente invento, cuando se
- 115.- cubran superficies basadas en uno de los elementos Fe, Ni o



Co.

120.- La suspensión puede aplicarse a la superficie del artículo por una variedad de métodos tales como pincel, inmersión y rociado. En este ejemplo, se usó una pistola de pintar, con una suspensión para aplicar un recubrimiento de una mezcla de 50% en peso de Al_2O_3 y 50% en peso de TiO_2 .

125.- Después de la aplicación del recubrimiento de óxido a la superficie del artículo a recubrir, se colocó el artículo en un recipiente, tal como una retorta, junto con la mezcla en partículas previamente descrita, que incluye Aleación C en polvo. Debe comprenderse, sin embargo, que como antes se indicó, el Al_2O_3 de la mezcla en partículas se incluye como carga y no entra en la reacción de recubrimiento. Por
130.- tanto, si la superficie del artículo a recubrir no está físicamente en contacto con el material de recubrimiento tal como la mezcla en partículas, entonces puede eliminarse la carga si la sinterización de las partículas no es un problema. Si el artículo ha de estar en contacto con la mezcla en
135.- partículas, se prefiere entonces la inclusión de la carga de Al_2O_3 .

140.- La retorta que encierra la mezcla en partículas y la superficie del artículo incluyendo el recubrimiento de óxido transitorio, estaba provista de una atmósfera no oxidante, en este ejemplo hidrógeno y se calentó en la gama de 760-1149°C durante 1-4 horas, por ejemplo 1065°C durante 3-4 horas. Este tiempo y esta temperatura fueron suficientes para permitir el depósito de elementos tales como Al y Ti a partir de Aleación C ternaria en polvo, a través de
145.- su haluro en estado de vapor, sobre la superficie del artí-



culo, penetrando primero a través y ocluyendo subsiguientemente las partículas de óxido del recubrimiento transitorio. El tiempo y la temperatura elegidos deben ser suficientes para permitir además la interdifusión entre los
150.- elementos depositados y la superficie del artículo.

Después de enfriar la superficie del artículo tratado, se sacó de la retorta. Cualesquiera polvos en exceso, poco adheridos de la mezcla en partículas, si el artículo estaba en contacto con tal mezcla, o del recubrimiento de óxi-
155.- do transitorio, se eliminaron de la superficie recubierta.

Se ha encontrado que aunque pueden aplicarse a la superficie recubrimientos transitorios de óxidos, relativamente gruesos, el Ti o el Al, o ambos de la aleación ternaria en polvo penetrarán a través de los óxidos en exceso para de-
160.- jarlos sólo poco adheridos y fácilmente eliminables de la

superficie después del tratamiento. Así, no es crítico un razonable espesor en exceso del recubrimiento transitorio. Se prefiere que se apliquen 0,050-0,25 mm. de partículas de óxido con poca adherencia, no unidas por fusión, permeables
165.- al vapor, que comprenden el recubrimiento transitorio.

La práctica del método del presente invento, proporciona una superficie de artículo, particularmente de uno basado en Fe, Ni ó Co con un recubrimiento de dos partes, unido por difusión: una parte exterior de recubrimiento y
170.- una parte de interdifusión de recubrimiento interior. Cada

parte incluye principalmente compuestos intermetálicos formados a partir del elemento de base, por ejemplo, Ni, Co ó Fe, y ciertos elementos de aleación de la superficie del artículo con elementos de recubrimiento por difusión metálica tales como Ti y Al. Los compuestos intermetálicos re-
175.-



sultan de la interdifusión entre elementos del recubrimien-
to y del metal o aleación de base. Como se explicó antes,
las partículas de óxido ocluidas en la parte exterior de
recubrimiento, a causa de su tamaño, en la gama de 1-20 mi-
180.- cras, no pueden moverse entre los intersticios con respecto
al metal de base en la formación de la parte de interdifu-
sión interior del recubrimiento, entre la parte exterior
del recubrimiento y la superficie del artículo. Por tanto,
sólo la parte exterior del recubrimiento incluye además de
185.- los compuestos intermetálicos, partículas de óxido ocluidas.

Se ha encontrado en la evaluación del presente invento
que la parte de interdifusión interior del recubrimiento y
la parte exterior del recubrimiento juntas en la condición
recubierta, deben representar un espesor no mayor de 0,127
190.- mm. El espesor en exceso de la cantidad resultante del re-
cubrimiento tiene propiedades de adherencia pobres.

Se ha comprendido además que cantidades de partículas
de óxido menores de un 5% en volumen no proporcionan benefi-
cios respecto a un recubrimiento sin tales partículas de óxi-
195.- do. Las cantidades de óxido ocluido por encima de un 50% en
volumen, dan como resultado una resistencia a la erosión
significativamente reducida del recubrimiento. Por tanto,
el presente invento considera un recubrimiento cuya parte
exterior incluye, además de los productos intermetálicos y
200.- de difusión antes mencionados, 5-50% en volumen de óxidos
dispersados.

Los óxidos preferidos para dispersión en la parte ex-
terior del recubrimiento en la práctica del método del pre-
sente invento al recubrir aleaciones con base de Fe, Ni ó
205.- Co, incluyen Al_2O_3 ó TiO_2 , o sus mezclas. Si se usa una de



tales mezclas de óxidos, se ha encontrado que un 50% en peso de cada componente es una mezcla satisfactoria y que se prefiere una mezcla de partículas de distintos tamaños, en la gama de 1-10 micras.

210.- Un dato típico de los encontrados en la evaluación del presente invento es el que se refiere a superaleaciones con base de Ni para alta temperatura, cuyas composiciones se muestran en la siguiente Tabla I, incluyendo elementos de aleación tales como Cr, Co, Mo, W, Al, Ti, Fe:

215.-

TABLA I

Composición % en peso - Resto Ni e impurezas incidentales

<u>Alea</u> <u>ción</u>	<u>C</u>	<u>Cr</u>	<u>B</u>	<u>Co</u>	<u>Mo</u>	<u>Ti</u>	<u>Al</u>	<u>Zr</u>	<u>V</u>	<u>Cb/Ta</u>	<u>W</u>	<u>Fe</u>
1	0,1*	19,0	0,01	11	10	3,2	1,5					
2	0,17	9,5	0,01	15	3	4,2	5,5	0,06	1,0			
220.- 3	0,14	13	0,01		4,5	0,8	6,0	0,1		2,3		
4	0,15*	17,5		17	4,0	3,0	3,0					
5	0,1	22,0		1,5	9						0,6	18,5

*Máximo.

Se recubrieron muestras de cada una de las aleaciones con base de Ni, indicadas en la Tabla I, en la forma descrita en el ejemplo específico anterior: Se aplicó una mezcla de 50% en volumen de Al_2O_3 y 50% en volumen de TiO_2 , con un tamaño de partículas en la gama de 1-10 micras, como recubrimiento transitorio, rociando con una suspensión de las partículas de óxido y resina acrílica en acetona. El método de recubrimiento se llevó a cabo a 1065°C durante 3-4 horas en una atmósfera de hidrógeno. El recubrimiento resultante tenía una parte exterior de recubrimiento que incluía los óxidos ocluidos, de 0,025 mm. de espesor y una parte de interdifusión interior de recubrimiento, de

225.-

230.-

235.-



0,025 mm. de espesor para un espesor de recubrimiento total de 0,050 mm. Las partículas de óxido de la parte exterior del recubrimiento, comprendían 10-20% en volumen de la parte exterior.

240.- Después de recubrir, estas muestras junto con muestras recubiertas sin el recubrimiento de óxido transitorio se probaron en condiciones de oxidación estática a 1149°C durante 100 horas. Resultados típicos de los obtenidos son los mostrados en la siguiente Tabla II.

245.-

TABLA II

OXIDACION ESTATICA: 1149°C - 100 horas

% de recubrimiento consumido

<u>Aleación</u>	<u>Sólo metal</u>	<u>Metal + Oxido</u>
1	75	Menos de 1
5	50	Menos de 1

250.-

Como se muestra por los datos de la Tabla II, ambos recubrimientos protegieron el metal de base adecuadamente durante 100 horas a 1149°C. Sin embargo, la vida útil del recubrimiento que incluye las partículas de óxido ocluidas en la parte exterior del recubrimiento es significativamente mayor, como se evidencia porque se consume menos de 1% de él en comparación con el consumo de 50-75% para el recubrimiento por difusión metálica que no lleva óxido. Por tanto, el recubrimiento mejorado del presente invento continuaría protegiendo el artículo mucho tiempo más que el mismo recubrimiento sin óxidos ocluidos.

255.-

260.-

265.-

Otra serie de muestras recubiertas en la misma forma, se colocó en un aparato de prueba de la corrosión en caliente, hecho funcionar en ciclos a entre 899-940°C. Se generó calor por la combustión de una mezcla aire/gas natural. Al



270.- mismo tiempo, se inyectaron hacia las muestras 100 partes por millón de un agente corrosivo sulfurante, acuoso, que contenía 9% NaCl y 10% Na₂SO₄. Los resultados de la prueba de corrosión en caliente se muestran en la siguiente Tabla III.

TABLA III

Prueba de corrosión en caliente en ciclos, de 100 horas

	<u>Aleación de base</u>	<u>Vida útil del recubrimiento (horas)</u>	
		<u>Sólo metal</u>	<u>Metal + Oxido*</u>
275.-	1	25	100 +
	2	15	100 +
	3	10	100 +
	4	45	100 +

*sin fallos al cabo de la prueba de 100 horas.

280.- Como puede verse por los datos de la Tabla III, en la atmósfera sulfurante caliente antes descrita, la vida útil del recubrimiento del presente invento es, significativamente, mejor que la del mismo recubrimiento sin óxidos ocluidos, aún cuando ambos recubrimientos sean capaces de soportar más de 100 horas en condiciones de oxidación únicamente como se muestra por los datos de los que se eligió la Tabla II.

290.- Así, se ha visto que la práctica del presente invento proporciona una combinación mejorada significativa e inesperada, de la resistencia a la sulfuración o a la corrosión en caliente junto con resistencia a la oxidación.

N O T A.

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en



295.- España, por veinte años, son los siguientes:

1º.- Un método de difusión para aplicar un recubrimiento metálico a un artículo que tiene una superficie metálica que incluye un elemento metálico de base, que comprende las operaciones de: aplicar a la superficie un recubrimiento transitorio de 0,025 a 0,625 mm. de partículas de óxido adherentes de modo suelto, no unidas por fusión, permeables al vapor, de 1 a 20 micras de tamaño, térmicamente estables, por lo menos hasta 1093°C y que son estables durante el método de difusión; y aplicar luego un recubrimiento por difusión de metal de 0,025 a 0,125 mm. de grueso a la superficie a través del recubrimiento transitorio para ocluir partículas de óxido en una parte exterior del recubrimiento.

2º.- Un método según el punto 1º, en el cual el elemento metálico de base es hierro, níquel o cobalto; las partículas de óxido son óxido de Al, Ti o sus mezclas; y el recubrimiento de difusión metálico es aplicado colocando la superficie del artículo en un recipiente que incluye una mezcla que comprende (a) una aleación ternaria que consiste esencialmente, en peso, en 50-70% de Ti, 20-48% 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, y (b) 0,1-10% en peso de la mezcla, de un activador de haluro que reaccionará con un elemento metálico de la aleación ternaria para formar un haluro del elemento metálico; proveer el recipiente de una atmósfera no oxidante; y luego calentar la superficie y la mezcla en la atmósfera no oxidante a una temperatura y durante un tiempo suficientes para formar un vapor de haluro de al me-



- 325.- ncs un componente metálico de la aleación ternaria, permitiendo que penetre el vapor a través del recubrimiento transitorio hasta la superficie del artículo metálico para depositar el componente metálico sobre la superficie y permitir tanto la difusión del componente metálico depositado con la superficie del artículo como la oclusión de partículas del recubrimiento transitorio por el componente metálico depositado.
- 330.-

32.- El método del punto 22, en el cual el elemento de base es Ni; el recubrimiento transitorio tiene 0,025 a 0,38 mm. de grueso; el activador de haluro es un cloruro o un fluoruro de amonio o de un metal alcalino del Grupo IA de la Tabla Periódica de los Elementos; y la superficie del artículo y la mezcla se calientan a una temperatura de 760-1149°C durante 1-4 horas.

- 340.- 42.- El método del punto 32, en el cual la superficie del artículo, cuando éste está encerrado en el recipiente, es tocada por la mezcla en forma de partículas; y la mezcla consiste en esencia, en 20-90% en peso de la aleación ternaria en polvo, 10-80% en peso de un material de carga inerte que no reaccione con los otros componentes de la mezcla durante el uso de ésta; y 0,1-10% en peso del activador de haluro.
- 345.-

52.- "UN METODO DE DIFUSION PARA APLICAR UN RECUBRIMIENTO METALICO A UN ARTICULO QUE TIENE UNA SUPERFICIE METALICA QUE INCLUYE UN ELEMENTO METALICO DE BASE", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria, la cual consta de 352 líneas.

350.-

Madrid, 28 AGO. 1969