

372871



25

C 23C 9/02, 9/00 F02C 7/00 F01D 5/00
372871

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C-23</u> <u>F-02</u>
SUBCLASE <u>C</u> <u>C</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de registro de una Patente de Invención por veinte años, en España, por "PROCEDIMIENTO DE REVISION Y REPARACION PARA COMPONENTES DE MOTOR A - TURBINA DE GAS REVESTIDOS CON ALUMINURO", a favor de la entidad "UNITED AIRCRAFT CORPORATION", de nacionalidad -- norteamericana, residente en East Hartford, Connecticut - 06108 (U.S.A.), 400 Main Street.

- - - -

El presente invento se relaciona con la generación de revestimientos de aluminuro resistentes a la oxidación sobre las superaleaciones con base de níquel, particularmente en la revisión y reparación de componentes - revestidos de motores a turbina de gas.

5.-

Es práctica normal en la industria de los motores a turbina de gas la de establecer ciclos de inspección, reparación y revisión para los diversos modelos de motores, sobre una base estadística que se relaciona con



- el periodo de vida media calculado para componentes seleccionados, de motor. Si bien existen ciertos factores involucrados en determinar la duración de tales ciclos, factores que hasta ahora han incluido propiedades mecánicas tales como la fatiga y fluencia o deformación plástica de la aleación que constituye el substrato, a las elevadas temperaturas de trabajo de cierto número de motores de diseño avanzado los componentes muy frecuentemente se encuentran limitados por su revestimiento. Esto significa que, en muchos casos, es el deterioro del revestimiento, antes que el esfuerzo mecánico acumulado sobre la pieza, el que determina la duración del ciclo de revisión. También significa que, si el revestimiento puede ser restaurado, la pieza puede salvarse para ser usada de nuevo, posiblemente varias veces. Esto resulta particularmente ventajoso en el caso de determinada maquinaria de paredes delgadas y de diseño avanzado, que incorpora refrigeración por aire y el costo inicial de cuyos componentes hace que su salvamento sea casi imperativo, siempre que sea factible.
- 5.-
 - 10.-
 - 15.-
 - 20.-

La práctica actual con las partes recuperables, como consecuencia del deterioro o colapso del revestimiento consiste en: levantar la totalidad del revestimiento original; someter la pieza a una nueva elaboración, en la medida que sea necesaria; y después volver a revestirla utilizando una de las técnicas normales, como, por ejemplo, difusión en lechada. Estas operaciones de salvamento corrientes no carecen, sin embargo, de inconvenientes. La mayor parte de los revestimientos de aluminio se producen mediante, o requieren, un mecanismo de difusión en virtud del cual el revestimiento se forma por reacción

- 25.-
- 30.-



- del material de revestimiento con los elementos del substrato. Por lo tanto, la formación del acostumbrado revestimiento de 76,2 micrones implica el consumo de por lo menos 50.8 micrones de la aleación del substrato. Así, -
- 5.- la remoción del revestimiento viejo, aún en las áreas -- donde no ha tenido lugar ningún fallo en el mismo, se -- traduce necesariamente en la pérdida de algo de material de substrato y en una reducción del grosor de la pieza.-
- 10.- Si bien la pérdida de material de substrato es causa de cierta preocupación en el caso de los componentes de paredes gruesas, la pérdida de 50.8 micrones o más de espesor en los componentes mecánicos de diseño más avanzado, algunas de cuyas secciones poseen solamente un espesor - de 381 a 508 micrones, es intolerable. Además, existen -
- 15.- los problemas adicionales referentes el tiempo y gasto - relacionados con la operación de desguarnecimiento, por no mencionar la dificultad de lograr una remoción uniforme y controlada del material. Debido a estos factores, - resultan inaceptablemente elevados los gastos en que se
- 20.- incurre utilizando las técnicas corrientes de revisión y reparación.

Es un objeto primario del presente invento el conseguir un procedimiento mejorado de revisión y reparación de componentes de superaleación revestidos con aluminuro que han sido expuestos a un ambiente oxidante de

25.- elevada temperatura.

Este y otros objetos y ventajas del invento se obtienen tratando la parte afectada, antes de que se produzca una excesiva degradación o fallo del revestimiento, con un procedimiento aluminizador de cementación en pa--

30.- quete, en el que se utiliza una mezcla de paquete de ele

372871



vada actividad de aluminio, a la temperatura de revestimiento, sin quitar el revestimiento anterior de dicha parte.

- 5.- Un procedimiento particularmente preferido comprende las operaciones de: separar la parte a tratar de su ambiente oxidante antes de iniciar cualquier ataque oxidante sustancial contra los elementos del sustrato de superaleación; limpiar superficialmente la capa de óxido del mismo; volver a revestir la parte en un procedimiento
- 10.- aluminizador en paquete, utilizando una mezcla de paquete de actividad de aluminio lo suficientemente elevada, a la temperatura del revestimiento, para formar preferentemente los aluminuros de níquel con un contenido de aluminio igual o mayor que el correspondiente a
- 15.- Ni_2Al_3 ; y, a continuación, someter los componentes revestidos a un tratamiento térmico a fin de producir una difusión adicional, convirtiendo así por lo menos una porción de los aluminuros en otros cuyo contenido de aluminio sea menor que el de la fase Ni_2Al_3 .
- 20.- Los revestimientos de aluminio para la protección de diversos metales contra la oxidación a elevada temperatura han estado en uso durante más de cincuenta años. Se utilizan, en general, dos procedimientos principales para aplicar tales revestimientos a piezas metálicas con base de níquel para turbinas a gas. El primero
- 25.- exige cubrir la superficie del metal a proteger con una lechada de aluminio en un vehículo líquido, a continuación de lo cual es secado y horneado a elevada temperatura. El segundo procedimiento comprende las operaciones
- 30.- de introducir el artículo dentro de una mezcla formada por polvo seco de aluminio, un relleno inerte tal como



alúmina pulverizada y un activador tal como cloruro de amonio, y calentar el paquete a una temperatura un tanto elevada durante un periodo de tiempo suficiente para formar un revestimiento del espesor deseado. Este último procedimiento se cita típicamente como aluminizador de paquete o aluminizado de cementación en paquete. Si bien pueden agregarse varios otros elementos a la mezcla de paquete, bien como reguladores de proporción, bien para impartir alguna propiedad específica adicional al revestimiento, la totalidad de tales revestimientos consiste primariamente en compuestos intermetálicos, como pueden ser aluminuros de níquel derivados del aluminio en el paquete, y elementos procedentes del sustrato, de los cuales se deriva la resistencia a la oxidación básica.

En general, el espesor, composición y estructura de un revestimiento de cementación en paquete quedan determinados por los siguientes factores variables y regulables: (a) composición de la mezcla de paquete; (b) temperaturas del proceso, (c) tiempo bajo temperatura; y (d) cualquier tratamiento térmico subsiguiente del componente revestido. Históricamente, los procedimientos de cementación en paquete se han ejecutado en grandes retortas que exigían la aplicación de tiempos prolongados bajo temperatura para obtener un equilibrio térmico. Para impedir grandes diferencias en los espesores de revestimiento como consecuencia de diferentes historias térmicas en envases tan grandes, se emplea -- por lo general una mezcla de paquete de bajo tiempo de sensibilidad, caracterizada por una actividad de aluminio.

Se ha descubierto ahora que, si la actividad de aluminio de la mezcla de paquete es tal que la fase de revestimiento de equilibrio es NiAl u otras fases inferiores



- en contenido de aluminio, el revestimiento se formará únicamente por difusión exterior del níquel desde el sustrato y las fases se formarán en la superficie de la aleación de sustrato. Virtualmente ninguna moción de aluminio queda involucrada en la formación de tal revestimiento. Si bien ello es un fenómeno de difusión inusitado, ha quedado sin embargo establecido experimentalmente. Por otra parte, si la actividad de aluminio de la mezcla de paquete es tal que la fase de revestimiento de equilibrio es Ni_2Al_3 o fases de mayor contenido de aluminio, entonces el revestimiento se formará únicamente por difusión hacia adentro del aluminio y no habrá virtualmente ningún movimiento de níquel involucrado en la formación de tal revestimiento. Esto constituye igualmente un fenómeno de difusión inusual e inesperado pero, sin embargo, establecido experimentalmente.
- 5.-
 - 10.-
 - 15.-

- Por razones de propiedad mecánica, el revestimiento que comprende la fase Ni_2Al_3 generada en un paquete de elevada actividad de aluminio no puede -- prácticamente emplearse en muchos casos debido a su -- fragilidad. Por lo tanto, la aleación revestida es -- normalmente tratada después térmicamente para provo-- car una difusión adicional que promueva la formación de la fase $NiAl$ más dúctil. Debido a que la fuerza impulsora de elevada actividad de aluminio no se halla ya presente la difusión de níquel desde el sustrato -- se produce ahora en combinación con la difusión del -- aluminio desde la fase Ni_2Al_3 para formar una capa de $NiAl$ por debajo del revestimiento Ni_2Al_3 original.
- 20.-
 - 25.-
 - 30.-

Los revestimientos de aluminio derivan su



- 5.- protectividad de los compuestos intermetálicos de aluminio que, a su vez, son protegidos por una delgada capa de óxido de aluminio formada por oxidación a elevada temperatura del revestimiento. Gradualmente, sin embargo, el óxido se pierde por un proceso de desprendimiento erosivo, pero se produce una reoxidación y la función protectora se reestablece. De acuerdo con ello, el sustrato permanece protegido durante todo el tiempo que el revestimiento retenga suficiente aluminio para proveer la oxidación preferente a óxido de aluminio, y un fallo o degradación rápida del revestimiento se produce cuando uno o más de los metales del sustrato comienzan a oxidarse. La función protectora del revestimiento es, por consiguiente, una función directa de su contenido de aluminio.
- 10.-
- 15.-

- Un factor principal que contribuye al éxito del presente invento implica el reconocimiento del hecho de que los revestimientos de aluminuro pueden formarse sobre las superaleaciones mediante una difusión hacia adentro de aluminio, siempre que la actividad de aluminio de la mezcla de paquete sea lo suficientemente elevada para formar fases de aluminuro equilibrantes, de elevado contenido de aluminio, según se ha descrito anteriormente. Para tal proceso aluminizador en paquete existe una relación parabólica entre el espesor del revestimiento y el tiempo. Así, una pieza sin ningún revestimiento en una zona erosionada y un revestimiento retenido de 76.2 micrones en una zona más fría formará, durante tal proceso de nuevo revestimiento, una nueva capa de Ni_2Al_3 , o fases de mayor contenido de aluminio, del espesor requerido en todas las zonas pero, al hacerlo, absor
- 20.-
- 25.-
- 30.-

25 OCT.



372871

- berá considerablemente menos aluminio en las zonas no de gradadas que en la zona degradada o erosionada. Esto ocurre debido a que en las zonas sin degradar el contenido de aluminio, antes de revestir, alcanza aproximadamente
- 5.- al 30%, correspondiente a la fase beta (NiAl), mientras que en la zona degradada el contenido de aluminio puede ser tan reducido como del 5%. Es decir, que, al ser transformadas a la fase Ni_2Al_3 , que contiene 40 % de aluminio, las zonas sin degradar absorben el equivalente de aproximadamente un 10% de aluminio mientras que la zona degradada absorbe tanto como el equivalente del 35% de aluminio. Al tener lugar el tratamiento térmico subsiguiente para formar la deseada fase dúctil beta (NiAl), según se describiera anteriormente, el revestimiento sobre las zonas no degradadas previamente exhibe un nuevo crecimiento mínimo debido a que estas zonas han absorbido cantidades relativamente reducidas de aluminio durante el proceso de nuevo recubrimiento, mientras que sobre la zona previamente degradada se ha formado un revestimiento completamente nuevo, debido a que esta zona ha absorbido una cantidad relativamente grande de aluminio. El resultado neto es que se ha formado un nuevo revestimiento del espesor requerido sobre el área previamente erosionada de la parte, con un aumento insignificante en el espesor --
- 10.- del revestimiento en las zonas sin degradar y más frías. Se elimina así la necesidad de llevar a cabo la costosa y por demás indeseable operación de desguarnecido o decapado propia de las procesos corrientes en que el revestimiento viejo se elimina totalmente.
- 15.-
- 20 .-
- 25.-
- 30.- Si bien existe cierto número de componentes de motor a turbina de gas que pueden ser satisfactoriamente revestidos tal como se describe en la presente Memoria, -

372871

25 00



aun en aquellos casos en que ha habido un ataque corrosivo sustancial sobre el metal del sustrato, la utilidad máxima del procedimiento de esta invención se obtiene si el periodo de revisión general seleccionado permite revestir --

5.- los componentes antes de producirse una pérdida sustancial de los componentes del sustrato por oxidación-erosión. Esta pérdida de sustrato ocurre cuando el contenido de aluminio del revestimiento cae por debajo del nivel en el que el mecanismo de oxidación se dirige preferencialmente ha--

10.- cia la formación de óxido de aluminio tal como queda evidenciado, en los sistemas de base de níquel, por la ocurrencia de cantidades macroscópicas del óxido azul-verde, rico en níquel.

El particular procedimiento de aluminizado en pa--

15.- quete preferido en el presente proceso de revisión y reparación es uno seleccionado para permitir la incorporación al revestimiento de los deseables elementos de aleación -- del sustrato, al tiempo que reduce al mínimo la formación de fases nocivas. En el procedimiento, el artículo a reve--

20.- tir es introducido en una mezcla de paquete que contiene - 5-20 % por peso de aluminio, 0.5 a 3% de cloruro de amonio, siendo el resto de alúmina. El paquete se calienta entonces a una temperatura relativamente baja de 649-871°C en - una atmósfera inerte, permitiéndose que el crecimiento del

25.- revestimiento prosiga durante 1 a 4 horas. A continuación, el artículo revestido se somete a un tratamiento térmico - ductilizador, generalmente igual a los tratamientos térmicos reforzadores especificados para el sustrato de superaleación.

30.- La composición exacta del paquete y los parame-- tros de revestimiento empleados en un caso dado dependen,-



naturalmente, del particular componente a tratar y del particular resultado final deseado. En cada caso, sin embargo, el paquete del presente invento se caracterizará por una elevada actividad de aluminio, y tenderá a -

5.- brindar revestimientos de alto contenido de aluminio para un tiempo dado bajo temperatura. Los expertos en la materia reconocerán fácilmente la variedad de técnicas alternativas y composiciones adaptadas para proporcionar la precisa elevada actividad de aluminio.

10.- Tal como se emplea en la presente, el término "superaleaciones con base de níquel" se interpretará como referido a aquellas aleaciones de fase múltiple del tipo $\gamma^n - \gamma^{n'}$ que se caracterizan por sus elevadas resistencias a temperaturas de 816°C y mayores. En la siguiente

15.- te tabla se enumeran varias aleaciones representativas de este tipo.

TABLA I

<u>Designación</u>	<u>Composición nominal (% por peso)</u>
Udiment 700	15% Cr, 18.5% Co, 3.3% Ti, 4.3% Al, 5% Mo, 0.07% C, 0.03% B, resto Ni.
20.- MAR-M200	9% Cr, 10% Co, 2% Ti, 5% Al, 12.5% W, 1% Co, 0.15% C, 0.015% B, 0.05% Zr., resto Ni.
IN-100	10% Cr, 15% Co, 4.5% Ti, 5.5% Al, 3% Mo, 0.17% C, 0.75% V, 0.015% B, 0.075% Zr, resto Ni.
25.- B-1900	8% Cr, 10% Co, 1% Ti, 6% Al, 6% Mo, 4.3% Ta, 0.11 % C, 0.15% B, 0.07% Zr, resto Ni.

30.- En una prueba, una barra de erosión formada de la aleación B-1900 fue revestida por técnicas de lechada



- a un espesor de aproximadamente 76.2 micrones y pasada por un ambiente de oxidación-erosión a 1149°C durante 100 horas. La barra se retiró de la prueba al exhibir la primera señal de penetración de revestimiento y oxidación del substrato, evidenciada por la aparición del óxido azul-verde, rico en níquel. El espécimen fue seccionado a través de la zona erosionada y una de sus --
- 5.- mitades fue examinada metalográficamente como espécimen de control, mientras que la otra mitad fue revestida en un paquete de elevada actividad de aluminio, durante 1 1/2 hora a 760°C, siguiendo un tratamiento térmico de 4 horas a 1093°C. Este espécimen fue entonces examinado metalográficamente para determinar la uniformidad, espesor y estructura del revestimiento.
- 10.-
- 15.- El examen del espécimen de control reveló -- una picadura a través del revestimiento en la zona erosionada, que se tradujo en la formación del óxido azul-verde. La porción no-erosionada del revestimiento en la zona caliente de la barra no contenía aluminuro beta (NiAl) y se observó la existencia de una delgada capa de carburos en el proceso de análisis en las fases γ^n (solución sólida de níquel) - $\gamma^{n'}$ (Ni₃Al) de la capa de revestimiento. El proceso recubridor cubrió uniformemente el área del defecto y la capa de fase $\gamma^n - \gamma^{n'}$
- 20.- restante, salvo una ligera depresión en la superficie de revestimiento en la zona erosionada. En lo demás, -- poca diferencia se pudo notar en la estructura o el espesor del revestimiento después del recubrimiento. Las zonas del espécimen más frías antes de renovarse el revestimiento revelaron algunos efectos de depleción o --
- 25.- agotamiento de aluminio con la presencia de la fase $\gamma^{n'}$ del aluminuro en los planos de exfoliación del aluminu
- 30.-

372871

25 UC



ro beta (NiAl). La estructura nuevamente revestida despues del tratamiento térmico por difusión fue en su totalidad - beta-aluminuro con una morfología de carburo ligeramente - diferente a la del especimen original, pero sin presentar 5.- fases inusitadas o nocivas. Tal como queda indicado, por - la ausencia de una capa de fase beta rica en aluminio hiper-estaquiométrico, la estructura recubierta no presentaba un contenido excesivamente elevado de aluminio.

La segunda barra de erosión de aleación B-1900 - 10.- fue revestida en un procedimiento similar al usado con el primer espécimen y se expuso a una prueba de oxidación-erosión a 1149°C. Si bien el espécimen falló aproximadamente a las 50 horas por picadura perforante del revestimiento - hasta el substrato, la prueba se prolongó a 100 horas. Co- 15.- mo resultado, se notó en la zona caliente algún daño excesivo del substrato sobre la superficie de arrastre, debido - al excesivo tiempo de sometimiento a la prueba. Sin embargo, el espécimen se limpió ligeramente con chorro de vapor y se volvió a revestir por proceso aluminizador en paquete 20.- de alta actividad de aluminio. Este espécimen revestido -- fué entonces nuevamente sometido a prueba durante 60 horas adicionales a 1149°C, hasta que se volvió a producir el fallo del revestimiento.

El espécimen fue nuevamente limpiado y revestido, 251.- esta vez para producir un revestimiento de 89 μ de espesor. Se efectuó un tercer ciclo de oxidación-erosión a 1149°C y el fallo del revestimiento no se produjo hasta pasadas 80 horas adicionales.

Después de estas pruebas se hicieron las siguientes 30.- observaciones con respecto al espécimen: 1) la superficie del espécimen continuaba siendo lisa y libre de cualquier indicación de defectos; 2) se produjo una ligera de-



- presión de 76.2 a 127 micrones sobre la superficie de la zona caliente siendo ello, sin embargo, el resultado de probar el espécimen más allá del límite de protección del revestimiento en la prueba de oxidación-erosión inicial, lo cual se tradujo en cierto ataque al sustrato; 3) el periodo de vida del sustrato de base de níquel se prolongó felizmente a 3 o más veces su nivel útil normal; 4) no se produjo ninguna acumulación excesiva del revestimiento en las áreas previamente no-degradadas y no fué necesario enmascaramiento alguno; 5) los problemas asociados con el desgarnecido del revestimiento quedaron eliminados.

- Es evidente que los sistemas de aleación revestidos con aluminuro pueden volver a ser revestidos varias veces por medio del proceso descubierto de cementación de paquete, sin necesidad de un desprendimiento previo de la capa. Las consideraciones principales son la retirada del espécimen de su ambiente oxidante antes de producirse la penetración del revestimiento y un ataque significativo al sustrato, como asimismo el uso de un proceso aluminizador de paquete utilizando una mezcla de paquete de alta actividad de aluminio.

- En vista de la continua tendencia ascendente de las condiciones de trabajo de los motores, es de anticipar que se hará mayor uso de componentes de paredes delgadas con el consiguiente mayor costo de los componentes, resultante de la mayor complejidad. Además, la tendencia hacia temperaturas superiores es un claro presagio de que cierto número de componentes de motor continuarán sometidos a la limitación impuesta por el revestimiento. Así, el salvamento de estos componentes costosos continuará siendo imperativo y el procedimiento de repaso y repara-



ción anteriormente descrito debe encontrar amplia utilidad en tales operaciones de rescate.

5.- Si bien el presente invento se ha descrito en relación con ciertos ejemplos y composiciones y parámetros preferentes del procedimiento, se comprenderá que los mismos son solo ilustrativos y que existen numerosas modificaciones que serán evidentes para los expertos en la materia al considerar la descripción detallada que se ofrece. El invento, en sus aspectos más amplios, no se limita a los detalles específicos ilustrados y descritos. Al contrario, es posible apartarse de tales detalles sin abandonar los principios de la invención y sin sacrificar sus principales ventajas.

10.-

N O T A

15.- Descrito suficientemente el objeto de la presente Patente de Invención, sus distintas partes y su funcionamiento, se declara que lo que constituye la esencialidad de la misma -acogida a los derechos de prioridad de la Patente norteamericana nº 770.853, depositada en la Oficina norteamericana de Patentes el día 25 de octubre de 1.968- es lo que se concreta en las siguientes reivindicaciones:

20.-

1ª.- Procedimiento de revisión y reparación para componentes de motor a turbina de gas revestidos con aluminuro y sujetos a oxidación-erosión en un ambiente oxidante de alta temperatura, caracterizado por el hecho de que se retiran los componentes del ambiente oxidante antes de que falle el revestimiento; se limpia superficialmente la superficie de los componentes a fin de eliminar de los mismos la capa de óxido acumulado; y se vuelve a revestir a los componentes en un proceso aluminizador en paquete -

25.-

30.- utilizando una mezcla de paquete con una actividad de aluminio suficiente para formar preferentemente aluminuros -

372871

25 OCT



de equilibrio con un contenido de aluminio en exceso - del correspondiente al monoaluminuro.

- 5.- 2^a.- Procedimiento de revisión y reparación para componentes de motor a turbina de gas revestidos con aluminuro y formados con las superaleaciones sobre base de níquel de acuerdo con la reivindicación 1^a, ca-
racterizado por el hecho de que se someten los compo-
nentes nuevamente revestidos a un tratamiento térmico por difusión a fin de convertir por lo menos algunos -
10.- de los aluminuros formados durante el proceso alumini-
zador en aluminuros con un contenido de aluminio infe-
rior al correspondiente a Ni_2Al_3 .

- 15.- 3^a.- Procedimiento de revisión y reparación para componentes de motor a turbina de gas revestidos con aluminuro y formados con las superaleaciones sobre base de níquel de acuerdo con las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado por el hecho de que, después de re-
tirados del paquete, los componentes nuevamente reves-
tidos se someten a un tratamiento térmico de difusión
20.- para formar preferentemente aluminuros con un conteni-
do de aluminio menor que el que corresponde a Ni_2Al_3 .

- 25.- 4^a.- Procedimiento de revisión y reparación para componentes de motor a turbina de gas revestidos con aluminuro de acuerdo con la reivindicación 3^a, ca-
racterizado por el hecho de que el tratamiento térmico final por difusión se lleva a cabo en la gama de tempe-
raturas de 1038 a 1204°C.

- 30.- 5^a.- Procedimiento de revisión y reparación para componentes de motor a turbina de gas revestidos con aluminuro, de acuerdo con la reivindicación 4^a, ca

37287 125 00



racterizado por el hecho de que en el proceso de renovación del revestimiento se obtiene un espesor mínimo de revestimiento de 76.2 micrones.

5.- 6ª.- Procedimiento de revisión y reparación para componentes de motor a turbina de gas revestidos con aluminuro.

Todo según se describe y reivindica en la presente Memoria descriptiva, que consta de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 25 de octubre de 1.969

EL AGENTE

D.p.
Antonio