

376165

P.- 43.878

F-1176/AS

376165

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA	3
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	C-23
SUBCLASE	C



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNITED AIRCRAFT CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en East Hartford, Conn., Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE IMPARTIR RESISTENCIA A LA OXIDACION A ALTA TEMPERATURA A LAS ALEACIONES DE BASE NIQUEL Y BASE COBALTO", (Clase Internacional C22c)

2-2-70

- 1 -

POOR QUALITY



La presente invención se refiere en general a la formación de recubrimientos de aluminuro resistentes a la oxidación en las superaleaciones, particularmente en las adaptadas para utilización en motores de turbina de gas.

Recubrimientos de aluminio difundido para la protección de metales férreos y no-férreos contra la oxidación a temperatura elevada han estado en uso durante más de cincuenta años. Dos procedimientos principales se han utilizado para la aplicación de tales recubrimientos al material férreo de los motores de turbina de gas, particularmente al material férreo derivado de las superaleaciones de base níquel y de base cobalto. El primero implica cubrir la superficie del metal a proteger con un lodo de aluminio en un vehículo líquido, seguido por secado y calcinación a una temperatura elevada. El segundo procedimiento comprende las etapas de introducir el artículo en un polvo seco de aluminio, una carga inerte tal como alúmina pulverizada, y un activador tal como cloruro amónico, y calentar el paquete a una temperatura elevada durante un período de tiempo suficiente para formar un recubrimiento del espesor deseado. Este último procedimiento se conoce frecuentemente con el nombre de aluminización en paquete o aluminización de cementación en paquete. Si bien pueden añadirse diversos otros elementos a la mezcla-paquete como controladores de régimen o para impartir al recubrimiento alguna propiedad específica adicional, sin embargo, todos los indicados recubrimientos obtenidos por estos procedimientos están constituidos fundamentalmente por compuestos intermetálicos, tales como aluminuros de níquel

376165



o aluminuros de cobalto derivados del aluminio contenido en el paquete y de los elementos del sustrato, y de los -
cuales se deriva la resistencia a la oxidación básica.

En general, el espesor, composición y estructura
5 ra de un recubrimiento de cementación en paquete están de-
terminados por las siguientes variables controlables: (a)
composición de la mezcla-paquete; (b) temperaturas de tra-
tamiento; (c) tiempo a la temperatura de que se trate; y
(d) cualquier subsiguiente tratamiento térmico del compo-
10 nente recubierto. Históricamente, los procedimientos de ce-
mentación en paquete se han llevado a cabo en grandes re-
tortas que requieren el empleo de tiempos prolongados a
la temperatura de operación para alcanzar el equilibrio tér-
mico. Por otra parte, para evitar diferencias grandes en
15 el espesor del recubrimiento como resultado de historias
térmicas diferentes en recipientes tan grandes, se emplea
generalmente una mezcla-paquete de baja característica -
tiempo-sensitividad, tal como una mezcla que se caracteri-
ce por una baja actividad de aluminio.

El uso de mezclas-paquete de baja característi-
ca tiempo-sensitividad, sin embargo, puede ser causa de la
formación de ciertas estructuras recubiertas indeseables.
Estas pueden caracterizarse como sigue: (a) una gran zona
de carburos u otras fases quebradizas de baja resistencia
25 a la oxidación yacentes bajo el recubrimiento resistente
a la oxidación. Una tal capa es indeseable desde el pun-
to de vista de las propiedades mecánicas del sistema recu-
brimiento-sustrato y conduce también a una excesiva soca-
vación del recubrimiento por oxidación siempre que y en
30 el caso de que se penetren las capas externas; (b) una re-

376165



3 F

gión dilatada de química desequilibrada del sustrato subyacente bajo el recubrimiento que conduce a la formación de fase sigma u otras fases semejantes que son perjudiciales para las propiedades mecánicas del sistema recubrimiento-substrato; y (c) el empleo ineficiente de ciertos elementos de aleación del sustrato, tales como cromo, que son deseables por contribuir a la resistencia a la corrosión en caliente del recubrimiento.

La presente invención trata de un procedimiento de cementación en paquete que produce recubrimientos en las superaleaciones por difusión de aluminio hacia el interior para incorporar elementos de aleación del sustrato deseables en el recubrimiento y reducir al mínimo la formación de fases perjudiciales. Las características excepcionales de la invención incluyen el uso de una mezcla-paquete de alta actividad de aluminio y la formación del recubrimiento a temperaturas relativamente bajas por medio de procedimientos de esta naturaleza general.

En una realización preferida, el artículo a recubrir se sumerge en una mezcla bien homogeneizada de aluminio o aleación de aluminio en polvo, carga inerte y un activador en un recipiente cerrado pero no necesariamente soldado herméticamente; el recubrimiento se forma a temperaturas relativamente bajas (649-871°C) en períodos de tiempo relativamente cortos; y, después de separar la mezcla-paquete, los artículos recubiertos se someten a un tratamiento térmico de ductilización que preferiblemente es equiparable a los tratamientos térmicos de consolidación prescritos usualmente para dicho sustrato de superaleación particular.

376165



En un procedimiento preferido particular, la mezcla-paquete se formula como sigue: polvo de aluminio (44 micras), 5-20% en peso; cloruro amónico (granular), 0,5-3,5 en peso; óxido de aluminio (125 micras), el resto.

5 En el procedimiento más preferido, la mezcla-paquete se formula como sigue: polvo de aleación aluminio-silicio (10-50% en peso de silicio) (44 micras), 5-20% en peso; cloruro amónico (granular), 0,5-3% en peso; óxido de aluminio (125 micras), el resto.

10 En un artículo titulado "Formation and Degradation Mechanisms of Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys", ("Mecanismos de Formación y Degradación de Recubrimientos de Aluminuro sobre Superalloys de Base Níquel") "Transactions" of the ASM, Volume 60, page 228, (1967), los inventores, como co-autores, han descrito los
15 mecanismos básicos por los cuales se forman los recubrimientos de aluminuro por cementación en paquete y análogos.

Si la actividad de aluminio de la mezcla-paquete es tal que la fase del recubrimiento en equilibrio es NiAl o fases de contenido menor de aluminio, entonces el recubrimiento se formará únicamente por la difusión hacia el exterior de níquel a partir del sustrato para formar estas fases encima de la aleación del sustrato. Virtualmente no está implicado movimiento alguno de aluminio en la formación del recubrimiento de aluminuro. Como el recubrimiento se forma por la separación de níquel del sustrato, dicho sustrato queda enriquecido en los restantes elementos de aleación, lo cual es causa de la aparición de una cierta refractariedad bajo la capa de NiAl.
20
25
30

376165

8-9-72

3 FEB



La separación de níquel, que se extiende incluso por debajo de esta capa, es causa también de la formación de otras fases indeseables tales como la fase sigma por debajo de la capa de carburo. Por lo demás el análisis de la capa externa NiAl revela un enriquecimiento muy escaso en cromo, que puede ser deseable para una resistencia mejorada a la sulfuración. Este es frecuentemente el mecanismo implicado en los procedimientos de cementación en paquete de la técnica anterior.

10 Por otra parte, si la actividad de aluminio de la mezcla-paquete es tal que la fase de recubrimiento en equilibrio es Ni_2Al_3 u otras fases de mayor contenido en aluminio, como en el presente procedimiento, entonces el recubrimiento se formará únicamente por difusión hacia el interior de aluminio y virtualmente no tendrá lugar movimiento alguno de níquel. Debido al mecanismo implicado, la totalidad de los elementos de aleación del sustrato están incorporados en el recubrimiento y no se produce cambio alguno correspondiente en la química del sustrato bajo el recubrimiento y, por tanto, no se forma capa apreciable alguna de carburo durante la aplicación del recubrimiento.

No obstante, la capa de Ni_2Al_3 no es un recubrimiento deseable por razón de sus propiedades mecánicas, siendo el Ni_2Al_3 demasiado quebradizo para uso práctico. Sin embargo, después de la separación de la mezcla-paquete, el sistema recubrimiento-sustrato responde al tratamiento térmico en el intervalo de aproximadamente 1038-1204°C, dependiendo del sistema, dando lugar a que se produzca ulterior difusión, con lo que se forma la fase NiAl, más dúctil. Debido a que la fuerza impulsora concomitante

376165

8-9-70

3 FEB



con la presencia de un paquete con alta actividad de aluminio ya no está presente, la difusión de níquel desde el substrato se produce ahora en combinación con difusión de aluminio desde la capa superficial de Ni_2Al_3 para formar una capa de $NiAl$ bajo el recubrimiento original. Después del tratamiento térmico de difusión se observan pruebas de la existencia de una capa de carburo bajo la fase de $NiAl$, pero dicha capa es más fina y, por tanto, menos perjudicial para el componente recubierto que la formada en aquellos procedimientos de cementación en paquete caracterizados por difusión del níquel hacia el exterior en la etapa de recubrimiento. Por lo demás, si la difusión se lleva a cabo en el campo de temperatura en el que es estable la fase sigma puede formarse algo de esta fase perjudicial, pero en menores cantidades en el presente procedimiento que en los procedimientos convencionales.

Una de las características excepcionales del presente procedimiento es que los recubrimientos se forman a temperaturas relativamente bajas de 649-871°C y en períodos de tiempo relativamente cortos, de 1 a 4 horas. Esto es a su vez una función de una mezcla-paquete de alta actividad de aluminio. Tales temperaturas no producen cambio alguno adverso en las propiedades mecánicas del substrato de la superaleación, tal como ocurre en los ciclos de tratamiento usuales que utilizan altas temperaturas, de 982 a 1149°C, y largos períodos de tiempo (10-20 horas), consecuencia de las mezclas-paquete caracterizadas por un bajo nivel de actividad de aluminio. Frecuentemente es una característica de estos procedimientos anteriores el que se incluyen inhibidores de régimen para

376165

3-9-72

3F



reducir específicamente el nivel de actividad.

Como la aplicación del recubrimiento se realiza a temperaturas bajas y durante períodos de tiempo relativamente cortos, y dado que la mezcla-paquete se caracteriza por una alta actividad de aluminio, la etapa de cementación en paquete puede llevarse a cabo en el aire. Esto constituye una gran ventaja económica sobre los procedimientos que requieren el uso de recipientes con atmósfera de gas inerte y herméticamente cerrados. Es preferible, por tanto, utilizar en el presente procedimiento contenidos de activador suficientemente altos para asegurar una alta actividad a la temperatura del recubrimiento y, por consiguiente, 1% en peso o más.

El tratamiento térmico de ductilización, que tiene lugar después de la separación del componente recubierto de la mezcla-paquete, puede idearse de tal manera que sea equiparable a los tratamientos térmicos usuales de consolidación empleados con las superaleaciones.

Si el artículo se recubre en todas sus superficies antes de los tratamientos térmicos de ductilización, o si las porciones no recubiertas están adecuadamente protegidas, los tratamientos térmicos de ductilización pueden llevarse a cabo también en el aire. Por lo demás, en los casos en que han de recubrirse también conductos internos, las bajas temperaturas del presente procedimiento durante la inmersión en la mezcla-paquete son lo suficientemente bajas para evitar la sinterización de la mezcla-paquete y, por consiguiente, permiten una separación fácil y completa de la mezcla de los conductos internos.

En un ejemplo se aplicó un recubrimiento de

376165

8-9-979



aluminuro sobre un substrato de aleación Udimet 700. La mezcla-paquete empleada contenía, en peso, 15% de aluminio (menor de 44 micras), 3% de cloruro amónico (granular), y el resto de óxido de aluminio (125 micras). El artículo se introdujo totalmente en la mezcla en un recipiente de Inconel, se tapó y se introdujo en un horno mantenido a 760°C y dispuesto para el paso continuo de argón. Como se ha mencionado previamente, el recubrimiento se ha aplicado también en recipientes no cerrados herméticamente, en los cuales se ha eliminado la atmósfera de gas inerte. Al cabo de una hora, se sacó y se dejó enfriar el recipiente. Se sacó entonces el artículo de la mezcla-paquete; se liberó de cualquier polvo débilmente adherido por lavado con agua corriente; y se secó al aire. Seguidamente, se trató térmicamente el artículo recubierto como sigue: 4 horas a 1030°C, 24 horas a 843°C y 16 horas a 760°C. El tratamiento térmico en solución de 4 horas a 1171°C puede llevarse a cabo antes o después del tratamiento de recubrimiento, dependiendo de las propiedades finales deseadas del recubrimiento. Los expertos en la técnica reconocerán el tratamiento precedente como el tratamiento térmico normalizado para el Udimet 700.

Extensos ensayos de oxidación-erosión y sulfuración han demostrado que en términos de eficiencia de recubrimiento, los presentes recubrimientos son prácticamente equivalentes, sobre una base de espesor equivalente, a los procedimientos utilizados convencionalmente, tales como el procedimiento de lodo de Joseph, 3.102.044, y el procedimiento de cementación en paquete de Wachtell y otros, 3.257.230.

376165

3 FEB 1970

Si se desea incorporar mayores cantidades de cro
mo, superiores a las que pueden obtenerse a partir de la
aleación del substrato, puede emplearse un procedimiento
convencional de pre-cromado. Utilizando el presente proce-
5 dimiento se tiene la total seguridad de que este cromo se
incorporará al recubrimiento final puesto que, como se ha
descrito, el recubrimiento se forma por la difusión de alu
minio hacia el interior. Por otra parte, se ha encontrado
que los recubrimientos formados a partir de mezclas-paque
10 te que contienen las aleaciones aluminio-silicio en el cam
po de 10-30% en peso de silicio poseen una resistencia me-
jorada a la oxidación-erosión y a la cerrosión en calien-
te.

A partir de la descripción precedente, los exper
15 tos en la técnica reconocerán no sólo la aplicabilidad del
procedimiento al recubrimiento de diversos componentes, si
no también las composiciones alternativas disponibles co-
mo componentes del material de recubrimiento, activadores,
dispersantes inertes, etc., en la mezcla-paquete, dentro
20 del requisito general de que la mezcla sea tal que se ca-
racterice por una alta actividad de aluminio a las tempe-
raturas de recubrimiento, particularmente en el campo de
649-871°C. Por otra parte, aunque el componente usual de
motores de turbina de gas se proporcionará normalmente -
25 con un espesor de recubrimiento de 50,8-127 micras, se
pueden alcanzar fácilmente espesores mayores o menores por
ajuste del tiempo de permanencia a temperatura en el ciclo
de recubrimiento.

De acuerdo con lo anterior, si bien la presen-
30 te invención se ha descrito en conexión con realizaciones

376165

3 FEB 1970

y ejemplos preferidos particulares, diversas modificaciones, sustituciones y detalles alternativos del procedimiento serán evidentes para los expertos en la técnica dentro del espíritu y alcance de la invención, que se indican en las reivindicaciones del apéndice.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 5 de Febrero de 1.969, bajo el número 796.906, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

1.- Un método de impartir resistencia a la oxidación a alta temperatura a las aleaciones de base níquel y base cobalto, caracterizado por poner en contacto la aleación a proteger con una mezcla-paquete de alta actividad de aluminio; calentar el paquete a una temperatura de 649-871°C y mantenerlo a dicha temperatura durante un período de tiempo suficiente para producir un recubrimiento

376165



del espesor deseado; y, después de retirar la aleación recubierta de la mezcla-paquete, tratar térmicamente la aleación recubierta para convertir el recubrimiento de aluminio en un aluminuro que tiene un contenido de aluminio -
5 que no sobrepasa esencialmente al del monoaluminuro.

2.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la mezcla-paquete está constituida por 5-20% en peso de polvo de aluminio o -
aleación de aluminio, 0,5-3% en peso de activador de haluro vaporizable, y el resto de dispersante refractario inerte.
10

3.- El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que la mezcla-paquete está constituida esencialmente por 5-20% en peso
15 de polvo de aleación aluminio-silicio, estando comprendido el contenido de silicio de la aleación en el campo de 10-30%, 0,5-3% en peso de cloruro amónico, y el resto de polvo de óxido de aluminio.

4.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el procedimiento se lleva a cabo en el aire.
20

5.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el paquete se mantiene a la temperatura indicada durante un período de
25 tiempo suficiente para producir un recubrimiento de 25,4-127 micras de espesor.

6.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el paquete se mantiene a temperatura durante un período de 1-4 horas.
30

7.- El método de acuerdo con las reivindi-

376165

3 FEB 1970

caciones 1 y 4, caracterizado por el hecho de que la aleación es una superaleación de base níquel o base cobalto; y el paquete se mantiene a una temperatura de 760°C aproximadamente.

5 8.- El método de acuerdo con la reivindicación 1 y caracterizado por el hecho de que tanto la etapa de recubrimiento como los tratamientos térmicos subsiguientes se llevan a cabo en el aire.

 9.- Un método de impartir resistencia a la oxidación a alta temperatura a las aleaciones de base níquel y base cobalto.

 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 3 FEB 1970

P.A.

Alberto de Elizabur
For Poder

376165