

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 254**

51 Int. Cl.:

C22C 1/00 (2006.01)

C22C 14/00 (2006.01)

C22C 30/00 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

B22F 3/115 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08749011 .6**

96 Fecha de presentación: **21.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2185738**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **Preparación de aleaciones a base de aluminuros de titanio**

30 Prioridad:
10.07.2007 DE 102007032406

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.04.2012

73 Titular/es:
**Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum für
Material- und Küstenforschung GmbH
Max-Planck-Strasse 1
21502 Geesthacht, DE**

72 Inventor/es:
**PAUL, Jonathan;
APPEL, Fritz y
OEHRING, Michael**

74 Agente/Representante:
Botella Reyna, Antonio

ES 2 378 254 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preparación de aleaciones a base de aluminuros de titanio

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una aleación a base de aluminuros de titanio.

Las aleaciones a base de aluminuros de titanio preparados mediante técnicas metalúrgicas de fundición y técnicas pulvimetalúrgicas, con una composición prefijada de la aleación de titanio y aluminio y, dado el caso, otros componentes, como p. ej., niobio, boro, cromo, molibdeno, manganeso y vanadio, etc., así como carbono en
10 distintas composiciones son conocidas en el estado de la técnica.

Las aleaciones de aluminuros de titanio presentan propiedades especialmente favorables para su empleo como materiales de construcción ligera, en particular para aplicaciones de alta temperatura. Debido a sus propiedades de resistencia y fluencia a altas temperaturas, estos materiales de construcción ligera a base de aluminuros de titanio
15 abren posibilidades para la fabricación de piezas sometidas a esfuerzos mecánicos en la tecnología de alta temperatura, p. ej., como palas de turbinas en la construcción aeronáutica, palas de la etapa final, válvulas de motores, etc. Además, por su baja densidad (aproximadamente 3,8-4,3 g/cm³) son adecuadas para sustituir a las superaleaciones a base de níquel, que presentan típicamente una densidad de 8,5 g/cm³.

20 A causa de su limitada resistencia a la oxidación, el empleo de las aleaciones de aluminuros de titanio se limita a temperaturas por debajo de 750°C. Además se sabe que mediante pequeñas cantidades de halógenos en la superficie de los materiales de aluminio de titanio se mejora el comportamiento de oxidación debido al denominado efecto halógeno, con lo que el ámbito de empleo de los materiales se amplía hasta temperaturas superiores a 1.000°C.

25 Por ejemplo, del documento DE-A-10351946 se conoce un procedimiento para el tratamiento de la superficie de una pieza compuesta de una aleación de aluminio de titanio para la mejora de su resistencia a la oxidación. Además, el documento DE-C-19627605 da a conocer un procedimiento para el aumento de la resistencia a la corrosión para aleaciones a base de aluminuros de titanio, en el que se aplican halógenos a la superficie del material mediante el
30 proceso de implantación iónica.

Además, en el documento DE-T-69309167 se describen productos a base de un compuesto intermetálico de un sistema de Ti-Al con gran capacidad de resistencia a la oxidación y el desgaste, así como un procedimiento para la
35 preparación de dichos productos.

Aparte de ello, en el documento EP-A-0580081 se describen compuestos intermetálicos del sistema de Ti-Al, que comprenden fundamentalmente titanio y aluminio, en que el compuesto intermetálico del sistema de Ti-Al presenta al menos una capa superficial que incluye del 0,005% atómico al 1,0% atómico de al menos un elemento halógeno
40 seleccionado del grupo compuesto por flúor, cloro, bromo y yodo.

Además, el documento US-A-5520879 da a conocer un procedimiento para la preparación de aleaciones de titanio sinterizadas, en que en una etapa de procedimiento se somete polvo de titanio a un proceso de fricción.

45 Además, en el documento EP-A-0770702 se da a conocer un procedimiento para el aumento de la resistencia a la corrosión de aleaciones a base de Ti-Al, en el que se aplican halógenos o compuestos que contienen halógenos sobre la superficie de los materiales.

Partiendo de este estado de la técnica, la presente invención se basa en el objetivo de poner a disposición aleaciones de aluminuros de titanio con una alta resistencia a la oxidación, en que los posibles daños en la
50 superficie de la aleación al aplicar o al emplear las aleaciones no deben tener repercusión en la resistencia a la oxidación. Además, el objetivo consiste en poner a disposición una pieza de una correspondiente aleación de aluminio de titanio. Esto tiene lugar según el procedimiento de la reivindicación 1, al que se limita la invención.

En un procedimiento para la preparación de una aleación a base de aluminuros de titanio se prevé la obtención de
55 gotas metálicas a partir de una masa de metal fundido de aluminio de titanio, en particular mediante el uso del procedimiento de atomización por gas, el enriquecimiento de las gotas metálicas con halógenos mediante la aplicación a presión de un gas que contiene halógenos, de modo que se produzcan gotas metálicas de aluminio de titanio enriquecidas con halógenos o polvo metálico de TiAl enriquecido con halógenos y, a continuación, la conformación de la aleación a partir de las gotas metálicas de aluminio de titanio o del polvo metálico de TiAl

enriquecidos con halógenos, preferentemente mediante prensado isostático en caliente.

Debido a que se usa un gas que contiene halógenos para el enriquecimiento de las gotas metálicas con halógenos se consigue alea los halógenos con todo el material de la aleación de aluminuro de titanio, con lo que se consigue una distribución fina u homogénea de los halógenos en todo el material y en cada volumen parcial del material o de la aleación y no solamente en la superficie del material o de la aleación.

En ello, los halógenos también se encuentran en capas más profundas que las capas de oxidación de las aleaciones de aluminuros de titanio conocidas hasta ahora, que son mayores o se encuentran más profundas, por ejemplo a profundidades de más de 100, 200, 300, 400, 500 μm y más, por debajo de la superficie de la aleación, o en toda la aleación, con lo que la resistencia a la oxidación también existe o se mantiene después de un daño en la superficie de una pieza fabricada a base de la aleación de aluminuro de titanio, ya que la resistencia a la oxidación de toda la aleación se mantiene también en profundidad por los halógenos incorporados, en particular distribuidos homogéneamente o distribuidos de manera estadísticamente uniforme, en la aleación o en el material.

Debido al contacto intenso del halógeno con las gotas metálicas de aluminuro de titanio tiene lugar una pasivación del polvo metálico o de las gotas metálicas.

Preferentemente, en el material en masa preparado a base de aluminuro de titanio se incorporan como halógenos cloro y/o flúor. Además también es posible el uso de otros halógenos como, p. ej., yodo y/o bromo.

Además, mediante el prensado isostático en caliente (HIP), se consigue una aleación con una alta isotropía y una compactación uniforme del material. Típicamente, el proceso de prensado isostático en caliente tiene lugar a presiones muy elevadas, p. ej., de 100 MPa y a altas temperaturas, p. ej., entre 1.000°C y 2.000°C.

Además, se prevé que la masa de metal fundido y/o las gotas de metal se traten por medio de un gas portador, preferentemente por medio de un gas inerte, en que especialmente el gas portador se mezcla o está mezclado con el gas que contiene los halógenos.

Como gas portador han dado buen resultado los gases inertes como argón o helio u otros gases inertes, por medio de los cuales, en mezcla con un gas que contiene halógenos, se trata la masa de metal fundido de manera dirigida para enriquecer las gotas metálicas con los halógenos.

Además, en una forma de realización se prevé la formación a partir de las gotas metálicas enriquecidas con halógenos de polvo metálico de aluminuros de titanio a partir del cual se conforma la aleación. Por lo general, esto tiene lugar por prensado isostático en caliente. En particular, a partir de la aleación conformada se fabrica una pieza que presenta una alta resistencia a la oxidación, incluso en caso de daños en la superficie de la pieza. Las piezas pueden ser, por ejemplo, piezas de la construcción automovilística, aeroespacial o aeronáutica, así como del ámbito de las máquinas-herramienta industriales.

El objetivo se consigue por medio del procedimiento de la reivindicación 1.

Debido a que el polvo metálico, con la molienda mediante bolas y la introducción de gases, tiene un contacto intensivo en el molino de bolas, se consigue asimismo un enriquecimiento especialmente homogéneo del aluminuro de titanio en polvo, con lo que los halógenos están distribuidos en toda la aleación preparada o conformada. La distribución de los halógenos en la aleación es tal que en cada volumen o volumen parcial prefijado cualquiera o también en pequeños volúmenes parciales de la aleación preparada el contenido (relativo) de halógenos (por volumen) es o se mantiene prácticamente constante.

En este procedimiento según la invención, en lugar del polvo metálico prealeado, es decir, aluminuros de titanio en polvo, o además del polvo metálico prealeado, es posible emplear o poner a disposición también titanio elemental en polvo y aluminio elemental en polvo, de modo que, mediante el proceso de molienda, a partir del polvo de titanio y del polvo de aluminio se produce una aleación de TiAl en polvo, la cual, a consecuencia de la presencia del gas que contiene halógenos a alta presión en el molino de bolas, está enriquecida o se enriquece en su contenido de halógenos en dicho molino de bolas.

Asimismo, mediante la realización de las etapas de procedimiento mencionadas se consigue una distribución de los halógenos preferentemente uniforme tanto en la superficie como en profundidad de una aleación al igual que en el procedimiento descrito anteriormente para el tratamiento de la masa de metal fundido con gases halógenos. En este

sentido, las realizaciones del primer procedimiento mencionadas anteriormente son válidas de la misma manera que en las etapas de procedimiento aquí descritas para la preparación de la aleación.

Además, en otra etapa de procedimiento, la atmósfera enriquecida con halógenos se pone a disposición como 5 atmósfera gaseosa y/o líquida, con lo que se realiza un intercambio intensivo o un enriquecimiento intensivo del polvo en la atmósfera gaseosa o líquida que contiene halógenos como, p. ej., en tetracloruro de carbono líquido (CCl_4).

Preferentemente, la atmósfera enriquecida con halógenos, en particular una atmósfera gaseosa, se pone a 10 disposición con al menos un gas inerte como, p. ej., argón o helio. Además, a partir de la aleación con una proporción (relativa) constante de halógenos en cada volumen o volumen parcial o volumen espacial de la aleación se prepara una pieza.

Además, se pone a disposición un procedimiento para la preparación de una aleación a base de aluminuros de 15 titanio, en que un aluminuro de titanio en polvo, en particular polvo metálico de aluminuro de titanio, se calienta o está calentado en un recipiente, preferentemente cerrado, durante un tiempo determinado, en que en el recipiente está puesta o se pone a disposición una atmósfera enriquecida con halógenos, de modo que durante el tiempo de calentamiento se produce polvo metálico de aluminuro de titanio enriquecido con halógenos y, a continuación, el 20 polvo metálico de aluminuro de titanio enriquecido con halógenos se conforma, preferentemente por prensado isostático en caliente, para dar una aleación.

También mediante este procedimiento se pone a disposición una aleación que presenta igualmente las ventajas de las aleaciones preparadas como se describe anteriormente. En la realización de las etapas de procedimiento se 25 preparan asimismo aleaciones de aluminuro de titanio en las que los halógenos se alean con todo el material, en lo que la proporción (relativa) de halógenos (por volumen) en la aleación se mantiene constante en todo el volumen o en un (pequeño) volumen parcial de la pieza o de la aleación, en lo que también es bien posible que la proporción de halógenos varíe con un margen de fluctuación típico de $\pm 15\%$, preferentemente de $\pm 10\%$, con mayor preferencia de $\pm 5\%$, ya que la proporción de halógenos en la aleación fluctúa entre el 0,005% atómico y el 1,5% atómico, preferentemente entre el 0,005 atómico o el 0,01% atómico y el 0,9% atómico. Como otros halógenos además de 30 flúor y/o cloro distribuidos en una aleación pueden emplearse también otros halógenos como bromo y/o yodo.

Para hacer la aleación preparada según los procedimientos presentados resistente a la oxidación en la superficie, se 35 oxida la superficie deseada de un objeto o pieza preparados a base de la aleación para la que se desea una resistencia a la oxidación.

Además, en los procedimientos mencionados puede considerarse el empleo de compuestos que contienen halógenos, por ejemplo compuestos con silicio y halógenos o mezclas de silicio y halógenos que tienen asimismo un efecto positivo sobre la resistencia a la oxidación de la aleación.

40 En adelante, por un gas que contiene halógenos se entiende un gas que presenta, además de otros gases, preferentemente gases inertes, tanto un elemento halógeno como también una mezcla de varios elementos halógenos.

En otra etapa de procedimiento, el aluminuro de titanio en polvo, en particular el polvo metálico de aluminuro de 45 titanio se somete a vacío en el recipiente antes del calentamiento de dicho recipiente. Además, otra etapa de procedimiento se caracteriza respecto a la inyección de gas en el polvo metálico, porque la atmósfera enriquecida con halógenos se pone a disposición con al menos un gas inerte, en particular después de practicar el vacío en el recipiente.

50 Para conseguir un enriquecimiento bueno y homogéneo del polvo metálico de aluminuro de titanio en el recipiente, dicho recipiente y/o el aluminuro de titanio en polvo se calientan durante un periodo de 15 minutos a 25 horas, preferentemente de 30 minutos a 10 horas. De este modo se consigue un enriquecimiento suficientemente elevado y uniforme de los aluminuros de titanio en función del grado de enriquecimiento deseado de halógenos en la aleación de titanio conformada.

55 Además, el recipiente y/o el aluminuro de titanio en polvo se calientan a una temperatura entre 300°C y 1.300°C , preferentemente entre 500°C y 1.000°C , con lo que se consigue un buen enriquecimiento del polvo metálico con halógenos o compuestos que contienen halógenos.

Las etapas de procedimiento práctica del vacío, inyección de gas y calentamiento pueden realizarse también varias veces consecutivas para conseguir un mayor enriquecimiento con halógenos.

Además, en otra etapa de procedimiento, después del calentamiento del recipiente, el aluminuro de titanio en polvo, en particular el polvo metálico de aluminuro de titanio, se somete a presión reducida o a vacío.

Finalmente, a partir de la aleación conformada por prensado isostático en caliente se fabrica una pieza.

Además se pone a disposición una pieza que está fabricada a base de una aleación que está preparada según el procedimiento o las etapas de procedimiento según la invención.

Preferentemente, las aleaciones de aluminuros de titanio se preparan mediante técnicas metalúrgicas de fundición o pulvimetalúrgicas, en que, en la realización del procedimiento, las aleaciones de aluminuros de titanio están generalmente en forma de polvo para enriquecer el polvo metálico con halógenos. Las piezas de aluminuros de titanio se fabrican normalmente de la manera correspondiente mediante los procedimientos de conformado y de atomización conocidos.

Por ejemplo, en los procedimientos mencionados, los compuestos intermetálicos a base de TiAl pueden ser aleaciones con una composición general de titanio y aluminio en función de los requisitos deseados y prefijados en la aleación.

Las aleaciones de aluminuros de titanio preparadas según los procedimientos presentados pueden presentar, en general, por ejemplo, entre el 30% atómico y el 70% atómico de aluminio, en que adicionalmente pueden incorporarse otras sustancias o elementos que se mencionan más adelante en función de los requisitos deseados para la aleación o el material.

En áreas de importancia técnica de las aleaciones, en las que las aleaciones de TiAl se emplean, por ejemplo, como materiales de construcción ligera, dichas aleaciones pueden tener contenidos de aluminio de entre el 44% atómico y el 49% atómico. Adicionalmente pueden incluir otros componentes como p. ej. cromo (Cr), niobio (Nb), manganeso (Mn), vanadio (V), tantalio (Ta), molibdeno (Mo), circonio (Zr), wolframio (W), silicio (Si), así como, dado el caso, adiciones de carbono (C) y/o boro (B), en que estos aditivos pueden estar en una proporción del 0,1% atómico al 10% atómico.

Para la práctica industrial son asimismo interesantes en particular las aleaciones que se basan en la fase intermetálica γ (TiAl) de una estructura tetragonal. Estas aleaciones de aluminuros de titanio y se caracterizan por propiedades como una baja densidad (3,85 a 4,3 g/cm³), altos módulos de elasticidad y elevada resistencia, así como resistencia a la fluencia hasta 700°C.

En particular, una aleación preferida muestra una composición de Ti – (45 a 49% atómico) Al – (5% atómico a 10% atómico) X, en que X = Cr, Nb, Mn, V, Ta, Mo, Zr, W, Si y, dado el caso, está formada con adiciones de C y/o B.

Una aleación de aluminuro de titanio especialmente resistente presenta una composición de la aleación a base de titanio, aluminio y niobio a la que opcionalmente se añaden además componentes de boro y/o carbono, en que la proporción de boro y/o carbono en la aleación se elige por debajo de una concentración del 0,5% atómico. Típicamente la aleación de aluminuro de titanio tiene una composición de Ti – 45% atómico Al – x Nb, con 5% atómico $\leq x \leq$ 10% atómico y opcionalmente hasta el 0,5% atómico de B (boro) y/o hasta el 0,5% atómico de C (carbono).

Además, mediante los procedimientos pueden ponerse también a disposición aleaciones de aluminuros de titanio con una morfología estructural fina y homogénea, en que los aluminuros de titanio presentan una composición de la aleación de Ti – z Al – y Nb, con 44,5% atómico $\leq z \leq$ 47% atómico, en particular con 44,5% atómico $\leq z \leq$ 45,5% atómico y 5% atómico $\leq y \leq$ 10% atómico, en que la aleación contiene molibdeno (Mo) en el intervalo entre el 0,1% atómico y el 3,0% atómico. El resto de la aleación se compone de Ti (titanio).

Fundamentalmente en el caso de Ti – (44,5% atómico a 45,5% atómico) Al – (5% atómico a 10% atómico) Nb, la adición de molibdeno con un contenido del 1,0% atómico al 3,0% atómico ha conducido a buenas microestructuras con una elevada homogeneidad estructural.

Según otra configuración ventajosa, la aleación anteriormente mencionada contiene asimismo boro, preferentemente

la aleación presenta un contenido de boro en el intervalo del 0,05% atómico al 0,8% atómico. Ventajosamente, la adición de boro conduce a la formación de segregaciones estables que contribuyen al endurecimiento de la aleación y a la estabilización de la estructura de la aleación.

- 5 Además, es ventajoso que la aleación contenga carbono, preferentemente un contenido de carbono en el intervalo del 0,05% al 0,8%. La adición de carbono, preferentemente en combinación con el aditivo anteriormente descrito boro, también conduce a la formación de segregaciones estables que asimismo contribuyen al endurecimiento mecánico de la aleación y a la estabilización de la estructura.
- 10 También mediante una aleación a base de aluminuros de titanio preparados mediante técnicas metalúrgicas de fundición y pulvimetalúrgicas con una composición de la aleación de $Ti - z Al - y Nb - x B$, con $44,5\% \text{ atómico} \leq z \leq 47\% \text{ atómico}$, en particular con $44,5\% \text{ atómico} \leq z \leq 45,5\% \text{ atómico}$, $5\% \text{ atómico} \leq y \leq 10\% \text{ atómico}$ y $0,05\% \text{ atómico} \leq x \leq 0,8\% \text{ atómico}$, en que la aleación contiene molibdeno (Mo) en el intervalo entre el 0,1% atómico y el 3% atómico, se pone a disposición una aleación de aluminuros de titanio con una morfología estructural fina y
- 15 homogénea con la formación de una fase β estable a altas temperaturas por encima de 700°C .

Además, una composición de la aleación de $Ti - z Al - y Nb - w C$, con $44,5\% \text{ atómico} \leq z \leq 47\% \text{ atómico}$, en particular con $44,5\% \text{ atómico} \leq z \leq 45,5\% \text{ atómico}$, $5\% \text{ atómico} \leq y \leq 10\% \text{ atómico}$ y $0,05\% \text{ atómico} \leq w \leq 0,8\% \text{ atómico}$, en que la aleación contiene molibdeno (Mo) en el intervalo entre el 0,5% atómico y el 3% atómico, muestra

20 una morfología estructural fina y homogénea, en que con la formación de la fase β , dicha fase β es estable hasta temperaturas de 1.320°C .

También en el caso de una composición de la aleación de $Ti - z Al - y Nb - x B - w C$, con $44,5\% \text{ atómico} \leq z \leq 47\% \text{ atómico}$, en particular con $44,5\% \text{ atómico} \leq z \leq 45,5\% \text{ atómico}$, $5\% \text{ atómico} \leq y \leq 10\% \text{ atómico}$, $0,05\% \text{ atómico} \leq x \leq 0,8\% \text{ atómico}$ y $0,05\% \text{ atómico} \leq w \leq 0,8\% \text{ atómico}$, en que la aleación contiene molibdeno (Mo) en el intervalo entre el 0,1% atómico y el 3% atómico, se forma la fase β estable hasta temperaturas de 1.320°C .

25

En función de los requisitos deseados, se prevé poner a disposición una correspondiente aleación de TiAl, indicada anteriormente, como polvo metálico o en forma de polvo para la realización de uno de los procedimientos

30 mencionados con el fin de obtener una aleación de TiAl por halogenación o enriquecimiento con halógenos del polvo metálico de TiAl, la cual, en un pequeño volumen parcial en la superficie y en profundidad, presenta una proporción relativa de halógenos prácticamente constante, con lo que se mejora la resistencia a la oxidación del material o de toda la aleación.

35 Preferentemente, en una forma de realización se emplean además halógenos que contienen silicio o combinaciones de silicio con halógenos al realizar el procedimiento, con lo que la resistencia a la oxidación de las aleaciones de aluminuros de titanio preparadas se mejora porque los elementos o compuestos que aumentan la resistencia a la oxidación están distribuidos de manera continuamente homogénea o estadística tanto en la superficie como en el material.

40 En este sentido, en el marco de la invención es posible emplear también, además de halógenos, otras sustancias o mezclas que aumenten la resistencia a la oxidación de las aleaciones de aluminuros de titanio.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una aleación a base de aluminuros de titanio, en el que un polvo que contiene titanio y un polvo que contiene aluminio o un aluminuro de titanio en polvo, en particular polvo metálico de aluminuro de titanio, se muele mediante un molino, preferentemente se muele mediante un molino de bolas, en el que en el molino, preferentemente un molino de bolas, se pone o está puesta a disposición una atmósfera enriquecida con halógenos durante el proceso de molienda, de modo que durante el proceso de molienda se produce polvo metálico de aluminuro de titanio enriquecido con halógenos y, a continuación, el aluminuro de titanio en polvo enriquecido con halógenos se conforma, preferentemente por prensado isostático en caliente, para dar una aleación, en que la proporción de halógenos en la aleación está entre el 0,005% atómico y el 1,5% atómico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la atmósfera enriquecida con halógenos se pone a disposición como atmósfera gaseosa y/o líquida.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** la atmósfera enriquecida con halógenos se pone a disposición con al menos un gas inerte.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** a partir de la aleación se fabrica una pieza.