

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 686**

51 Int. Cl.:

B22F 3/105 (2006.01)

C22C 45/00 (2006.01)

B23K 26/34 (2014.01)

C23C 24/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2007 E 07808844 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2081714**

54 Título: **Procedimiento de producción de productos de metal amorfo**

30 Prioridad:

26.09.2006 SE 0602001

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.12.2014

73 Titular/es:

**EXMET AB (100.0%)
Norrängsvägen 69B
141 43 Huddinge, SE**

72 Inventor/es:

LANGLET, ABRAHAM

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 686 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

Procedimiento de producción de productos de metal amorfo

La invención se refiere a un procedimiento de producción de cuerpos tridimensionales cuya totalidad, o partes seleccionadas, consisten en metal amorfo.

5 La solicitud de patente coreana KR 100 549 997 B1 puede ser considerada como técnica anterior. Divulga un procedimiento de fabricación de materiales compuestos de superficie amorfa que difiere del presente procedimiento. Al examinar la presente invención, se citan también los documentos siguientes, concretamente, WO 89110434 A1, que divulga un material laminado con una capa funcional proporcionada sobre una capa de soporte, EP 162 601 A2, que divulga la formación de una capa de aleación sobre un sustrato de metal, y DE 41 06 227 A1, que divulga un
10 procedimiento de mejora de la superficie de los materiales de metal.

Cuando se enfría un material metálico procedente de una masa fundida a una fase sólida, normalmente se proporciona una estructura policristalina. Aquí, la microestructura consiste en un gran número de granos diferentes, en el que los átomos en cada grano están dispuestos según algún tipo de patrón regular. El número de granos y el tamaño de los granos pueden modificarse, por ejemplo, usando diferentes velocidades de enfriamiento de la masa fundida o mediante
15 diferentes tipos de trabajo mecánico y un tratamiento térmico del material sólido. Si la totalidad del material consiste en un cristal, se obtiene un único material cristalino en el que todos los átomos están posicionados de una manera mutuamente ordenada. Si, por el contrario, los átomos están completamente desordenados y no hay granos con átomos posicionados regularmente, se dice que el material es amorfo. Esto puede conseguirse, por ejemplo, enfriando una masa fundida muy rápidamente, de manera que no hay tiempo para que los granos crezcan, o mediante una deformación mecánica
20 extensiva en la que los granos son trastocados. En general, los materiales con estructura amorfa son comunes. Por ejemplo, muchos materiales poliméricos son total o parcialmente amorfos en fase sólida, ya que la molécula relativamente compleja hace difícil la cristalización en unidades repetibles. También hay muchos óxidos metálicos que forman fácilmente una estructura amorfa. A principios de la década de los sesenta, los primeros metales amorfos fueron producidos mediante la pulverización de una fina capa de masa fundida sobre una base conductora de calor. Esto resultó en velocidades de enfriamiento muy altas de 10^5 - 10^6 K/s, y los granos no tenían tiempo para crecer, pero la estructura desordenada se mantenía también en la fase sólida. Sin embargo, las aleaciones resultantes eran muy delgadas, con un espesor de sólo algunas décimas de micrómetro y, por lo tanto, tenían rangos de aplicación limitados.

Los metales amorfos voluminosos o metales estructurales amorfos, es decir, metales amorfos con dimensiones que permitieran aplicaciones estructurales, no se produjeron hasta la década de los setenta a partir de aleaciones compuestas especialmente. Los metales voluminosos de estas aleaciones se producían enfriando una masa fundida a una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 1.000 K/s pero contenían, entre otras cosas, el metal paladio, caro, lo que impedía grandes volúmenes de producción. Al final de la década de los ochenta, el profesor Inoue en la Universidad de Tohoku en
30 Japón consiguió desarrollar diversos sistemas de múltiples componentes que consistían en elementos metálicos comunes que resultaban en una estructura amorfa voluminosa cuando se enfriaban desde una masa fundida. En los años siguientes, se han encontrado un gran número de sistemas de metales amorfos diferentes.

La Tabla 1 dada a continuación ejemplifica algunos sistemas de metal amorfo y el espesor máximo en el que actualmente pueden ser moldeados y la velocidad crítica de enfriamiento para una estructura amorfa voluminosa a formar.

Sistema de aleación	Espesor máximo mm	Velocidad crítica de enfriamiento K/s
Lantánido-Al-(Cu, Ni)	10	200
Mg-Lantánido-(Cu, Ni)	10	200
Zr-Al-(Cu, Ni)	30	1-10
Zr-Ti-Al-(Cu, Ni)	30	1-5
Zr-Ti-(Cu, Ni)-Be	30	1-5
Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si)	3	400
Pd-Cu-Ni-P	75	0,1
Fe-(Co, Ni)-(Zr, Hf, Nb)-B	6	200

40 El mayor problema en la fundición de cuerpos tridimensionales (metal a granel) de metal amorfo es conseguir una velocidad de enfriamiento suficiente. Una velocidad de enfriamiento insuficiente resulta en un material cristalino en lugar de un material amorfo. La velocidad de enfriamiento restringe el tamaño y el espesor del material a producir. La velocidad

de enfriamiento requerida dificulta también la fundición de geometrías complicadas, haciendo que sea necesario producir diversos componentes diferentes a ser ensamblados. En la práctica, sólo habrá una selección limitada de materiales ya que hay un número limitado de sistemas de aleación que tienen una velocidad crítica de enfriamiento que es prácticamente manipulable en la fundición de componentes de construcción.

5 El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción de cuerpos tridimensionales de metal amorfo, donde los problemas indicados anteriormente se reducen significativamente. Un objeto adicional es proporcionar un procedimiento que permita la producción de cuerpos tridimensionales, en los que partes seleccionadas de los mismos consisten en metal amorfo.

Esto se consigue mediante un procedimiento según se define en las reivindicaciones adjuntas.

10 Según la invención, una capa de polvo metálico es aplicada a una base conductora de calor y una zona limitada de la capa es fundida mediante una pistola de radiación y la zona es enfriada de manera que la zona fundida se solidifica en metal amorfo. El procedimiento de fusión es repetido sucesivamente en nuevas zonas limitadas sobre la capa de polvo hasta que se forma una capa continua de metal amorfo. A continuación, se aplica una nueva capa de polvo, y el procedimiento se repite, en el que la nueva capa es fusionada al metal amorfo subyacente para la construcción sucesiva del cuerpo tridimensional.

15 La pistola de radiación es controlada de manera que los contornos de la capa continua de metal amorfo que se forma correspondan a una sección transversal a través del cuerpo tridimensional. El cuerpo es construido, capa por capa, según las secciones transversales apiladas.

20 En lugar de moldear y fundir todo el material al mismo tiempo, cada vez se funden pequeñas áreas limitadas de la capa de polvo, después de lo cual la pistola de radiación es desplazada a otra zona de la capa de polvo. La zona fundida es enfriada inmediatamente. Un pequeño volumen de aleación fundida es fácil de enfriar y puede conseguirse la velocidad crítica de enfriamiento para que el volumen fundido se solidifique en un metal amorfo. El tamaño de la zona limitada y el espesor de la capa de polvo pueden variar en función de la velocidad crítica de enfriamiento de la aleación en cuestión. Típicamente, la zona limitada puede tener un tamaño de 1 mm² a 200 mm² y la capa de polvo puede tener un espesor de 0,1 mm a 5 mm.

25 El principio de construcción de un cuerpo, capa por capa, mediante la fusión de capas de polvo aplicadas sucesivamente usando una pistola de radiación es conocido y se denomina tecnología "freeforming". Los documentos US 4.863.538 y WO 2004/056509 divulgan esta tecnología. En particular, se han fundido polvos de plástico y se han sinterizado polvos cerámicos conjuntamente de esta manera pero, recientemente, también se han preparado objetos de metal fundiendo 30 polvo de metal mediante la tecnología "freeforming". El documento WO 2004/056509 divulga un procedimiento para evitar tensiones en el material cuando se funde polvo metálico sin que la pistola de radiación realice un barrido sobre la capa de polvo en líneas regulares, de un lado a otro, sino que primero se funden zonas seleccionadas de la capa de polvo según un esquema de funcionamiento y, a continuación, se conectan estas zonas. Una tecnología similar a la divulgada en el documento WO 2004/056509 es particularmente adecuada para su uso en la presente invención, donde zonas limitadas, 35 por ejemplo zonas puntiformes, son fundidas en un patrón disperso para facilitar el enfriamiento rápido de la zona fundida y desviar el calor a través de la mesa de trabajo antes de que llegue el momento de fundir una zona limitada vecina.

La base conductora de calor puede consistir en una mesa de trabajo pero también puede ser un cuerpo de metal amorfo o cristalino, que es parte del cuerpo tridimensional completado y al cual se añade metal amorfo según el procedimiento.

40 El enfriamiento de la zona limitada fundida puede conseguirse haciendo que la base conductora de calor, por ejemplo una mesa de trabajo, consista en un material con una alta conductividad térmica y que tenga una masa suficiente para servir como un disipador de calor eficaz que absorbe rápidamente el calor desde las zonas fundidas. La mesa de trabajo puede consistir, por ejemplo, en una lámina gruesa de metal conductor del calor, tal como cobre, aluminio o hierro, o un cermet con alta conductividad térmica, tal como nitruro de boro.

45 Preferentemente, la base conductora de calor es enfriada mediante un refrigerante, tal como agua. Por ejemplo, la mesa de trabajo puede estar provista de conductos de refrigeración a través de los cuales se hace pasar el refrigerante, de manera que el calor absorbido en el disipador de calor/mesa de trabajo es desviado continuamente.

Cuando un cuerpo amorfo o cristalino está provisto de una parte amorfa, el cuerpo puede estar rodeado de serpentines de enfriamiento e incluido en un polvo con alta conductividad térmica.

50 El polvo metálico distribuido sobre la zona de trabajo puede ser un polvo amorfo o un polvo cristalino de una aleación que forma metal amorfo con enfriamiento rápido. Los ejemplos de dichas aleaciones son:

Ni-Nb-Sn

- Co-Fe-Ta-B
- Ca-Mg-Ag-Cu
- Co-Fe-B-Si-Nb
- Fe-Ga-(Cr,Mo)-(P,C,B)
- 5 Ti-Ni-Cu-Sn
- Fe-Co-Ln-B
- Co-(Al,Ga)-(P,B,Si)
- Fe-B-Si-Nb
- Ni-(Nb,Ta)-Zr Ti
- 10 Ni-Zr-Ti-Sn-Si
- Fe-Ga-(P,B)
- Co-Ta-B
- Ni-(Nb,Cr,Mo)-(P,B)
- Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge)
- 15 Zr-Ti-Cu-Ni-Al
- Zr-(Ti,Nb,Pd)-Al-TM
- Zr-Ti-TM-Be
- Ti-Zr-TM
- Zr-Al-TM
- 20 Mg-Ln-M

TM = metal de transición

M = metal

Otras aleaciones de este tipo se presentan en Inoue et al.: "Stability and Icosahedral Transformation of Supercooled Liquid in Metal-Metal type Bulk Glassy Alloys", presentado en Material Research Society, Boston, MA, EE.UU.

25 La pistola de radiación puede ser un láser de alta potencia, tal como un láser YAG, o haz de electrones.

A continuación, se describirá, más detalladamente, una realización de la invención, con referencia a las figuras adjuntas. A los componentes equivalentes en las dos figuras se les asignan los mismos números de referencia.

La Fig. 1 es una sección transversal esquemática de una disposición que puede ser usada para la producción de productos de metal amorfo según el procedimiento de la invención.

30 La Fig. 2 es una sección transversal esquemática de una disposición para añadir metal amorfo a un cuerpo según el procedimiento de la invención.

La Fig. 1 ilustra una disposición que comprende una mesa 1 de trabajo, que es ajustable verticalmente y está dispuesta en una carcasa o un bastidor 2. El ajuste vertical de la mesa 1 de trabajo puede realizarse de diversas maneras y, en la realización mostrada, comprende un tornillo 8 y una tuerca 9. Un dispensador 3 de polvo es móvil hacia atrás y hacia delante a través de la mesa de trabajo para aplicar las capas 4 de polvo. Una pistola 5 de radiación, en la forma de un láser 5a o un haz 5b de electrones, y los medios 6 de control asociados para dirigir el haz láser/haz de electrones a las posiciones seleccionadas en la capa de polvo. Un ordenador de control (no mostrado) regula la mesa de trabajo, el dispensador de polvo, la pistola de radiación y sus medios de control. El ordenador de control contiene también información acerca de la forma del cuerpo tridimensional a producir (dibujo 3-D) y, de esta manera, los contornos de la sección transversal representada por cada capa de polvo. La disposición completa o partes de la misma están incluidas en una carcasa 7, de manera que puede mantenerse una atmósfera inerte, o un vacío en la fusión con haz de electrones,

durante el procedimiento de fusión.

La mesa 1 de trabajo puede consistir, por ejemplo, en una lámina gruesa de un material con alta conductividad térmica, tal como se ha indicado anteriormente. Hay conductos 10 de refrigeración dispuestos en la mesa de trabajo, de manera que pueden ser atravesados por un refrigerante. Las conexiones 11 están dispuestas para suministrar y descargar el refrigerante. El refrigerante puede ser agua, por ejemplo.

En la realización mostrada, el dispensador 3 de polvo es un contenedor con forma de embudo que es deslizable sobre las guías 12 a través de la mesa de trabajo. El polvo es dispensado desde el borde inferior del recipiente, mientras pasa sobre la mesa de trabajo y un raspador o algún otro dispositivo de nivelación (no mostrado) distribuye uniformemente el polvo sobre la zona de trabajo.

La pistola 5 de radiación puede consistir en un láser 5a de alta potencia, por ejemplo un láser YAG, y los medios 6 de control pueden consistir en espejos, tal como se muestra en el documento US 4.863.538. La pistola 5 de radiación puede consistir también en un haz 5b de electrones tal como se muestra en el documento WO 2004/056509, en el que los medios 6 de control consisten en serpentines de desviación.

La carcasa 7 es usada para encerrar las partes de la disposición que son sometidas a vacío cuando se realiza una fusión con un haz de electrones, o las partes de la disposición que son sometidas a una atmósfera de gas inerte, tal como argón, en una fusión por láser.

A continuación, se ejemplificará el procedimiento según la invención mientras se usa una disposición tal como se ha indicado anteriormente. El procedimiento se ejemplifica mientras se usa un láser pero, correspondientemente, puede usarse un haz de electrones.

Una capa 4 de polvo fino es extendida sobre la mesa 1 de trabajo por medio del dispensador 3 de polvo. Mediante los medios 6 de control, el ordenador de control dirige el láser a una zona limitada seleccionada (punto) en la capa a fundir. Se activa un pulso láser y éste funde la zona limitada. Preferentemente se funde todo el espesor de la capa de polvo en la zona limitada de manera que se fusione a la mesa 1 de trabajo. De esta manera, la transferencia de calor a la mesa de trabajo refrigerada será óptima. La zona fundida se solidifica rápidamente en metal amorfo conforme cesa el pulso láser.

A continuación, el ordenador de control dirige el láser a otra zona limitada que, preferentemente, está tan lejos de la primera zona fundida como sea posible, y el procedimiento de fusión se repite. Este procedimiento se repite hasta que las zonas limitadas se funden para formar una capa continua. Posteriormente, la mesa 1 de trabajo es bajada, una nueva capa 4 de polvo fino es aplicada por el dispensador 3 de polvo y nuevas zonas limitadas son fundidas con pulsos láser, de manera que la zona es fusionada a la capa amorfa subyacente. De esta manera, el cuerpo tridimensional es construido capa por capa, en el que cada capa es fundida según los contornos que corresponden a la sección transversal del cuerpo tridimensional. Con el cuerpo fusionado a la mesa de trabajo, el cuerpo debe ser cortado y soldado cuando es completado. Por lo tanto, las primeras capas producidas son un exceso de material y no necesitan ser una sección transversal real del cuerpo completado, sino que pueden ser formadas más libremente para asegurar una buena transferencia de calor a la mesa de trabajo.

En el caso normal, el refrigerante es pasado a través de los conductos 10 de refrigeración en la mesa de trabajo y elimina, de manera continua, el calor que es absorbido en el disipador de calor. Cuando se producen productos pequeños y delgados, la función de la mesa de trabajo como un disipador de calor puede ser suficiente para enfriar rápidamente la masa fundida en metal amorfo sin que la mesa sea atravesada por un refrigerante.

La Fig. 2 ilustra esquemáticamente cómo puede añadirse metal amorfo a un cuerpo 13 de metal amorfo o cristalino. El cuerpo 13 es colocado sobre la mesa 1 de trabajo y es incluido en un polvo 14 con alta conductividad térmica. Además, el cuerpo está rodeado de serpentines 15 de enfriamiento que son atravesados por un refrigerante. Tanto la mesa 1 de trabajo como el cuerpo 13 pueden ser enfriados por un refrigerante. El procedimiento es sustancialmente el mismo que el descrito anteriormente. Una capa 4 de polvo de metal es aplicada al cuerpo 13 y la capa es fusionada sucesivamente al cuerpo, zona por zona, durante el enfriamiento. En este caso, la primera capa corresponde también a una sección transversal del cuerpo completado.

Ejemplo 1

Se aplicó una capa delgada de una aleación de $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ a una lámina de nitruro de boro refrigerada por agua en una atmósfera de argón. Se usó un láser YAG con una longitud de onda de 1.063 nm para fundir el material. El haz se enfocó y tenía un diámetro de 0,2 mm. La aleación se calentó hasta que se fundió. Se produjo una tira de 3 mm de ancho y 15 mm de largo. A continuación, la mitad de la superficie de la tira fue revestida con una nueva capa de polvo fino y el procedimiento se repitió de manera que la capa de polvo se fusionó a la capa subyacente. Después del experimento, se usó DSC (calorimetría diferencial de barrido) para establecer que el material era amorfo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de producción de cuerpos tridimensionales cuya totalidad, o partes seleccionadas, consisten en metal amorfo, **caracterizado porque** una capa (4) de polvo de metal es aplicada a una base (1, 13) conductora de calor, porque una zona limitada de la capa es fundida mediante una pistola (5) de radiación y porque la zona es enfriada de manera que la zona fundida se solidifica para dar metal amorfo, porque el procedimiento de fusión se repite sucesivamente en nuevas zonas limitadas de la capa de polvo hasta que se forma una capa continua de metal amorfo, y porque se aplica una nueva capa (4) de polvo y porque el procedimiento se repite, siendo la nueva capa fusionada al metal amorfo subyacente para la construcción sucesiva del cuerpo tridimensional.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa continua de metal amorfo corresponde a una sección transversal del cuerpo tridimensional.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la primera capa (4) de polvo es fusionada a la base (1, 13) conductora de calor.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la base conductora de calor es un cuerpo (13) de metal amorfo o de metal cristalino que es parte del cuerpo tridimensional completado y a cuya parte se añade el metal amorfo.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la base conductora de calor es una mesa (1) de trabajo.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la base (1, 13) conductora de calor consiste en un material con alta conductividad térmica y sirve como un disipador de calor para un enfriamiento rápido de la zona fundida en la capa de polvo.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la base (1, 13) conductora de calor es enfriada por un refrigerante.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el refrigerante es pasado a través de conductos (10) de refrigeración en la base conductora de calor.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el refrigerante es pasado a través de serpentines (15) de enfriamiento que rodean la base conductora de calor.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polvo metálico consiste en una aleación seleccionada de entre el grupo que consiste en
- Ni-Nb-Sn
- Co-Fe-Ta-B
- 30 Ca-Mg-Ag-Cu
- Co-Fe-B-Si-Nb
- Fe-Ga-(Cr,Mo)-(P,C,B)
- Ti-Ni-Cu-Sn
- Fe-Co-Ln-B
- 35 Co-(Al,Ga)-(P,B,Si)
- Fe-B-Si-Nb
- Ni-(Nb,Ta)-Zr-Ti
- Ni-Zr-Ti-Sn-Si
- Fe-Ga-(P,B)
- 40 Co-Ta-B
- Ni-(Nb,Cr,Mo)-(P,B)
- Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge)

Zr-Ti-Cu-Ni-Al

Zr-(Ti,Nb,Pd)-Al-TM

Zr-Ti-TM-Be

Ti-Zr-TM

5 Zr-Al-TM

Mg-Ln-M

en la que TM = metal de transición y M = metal.

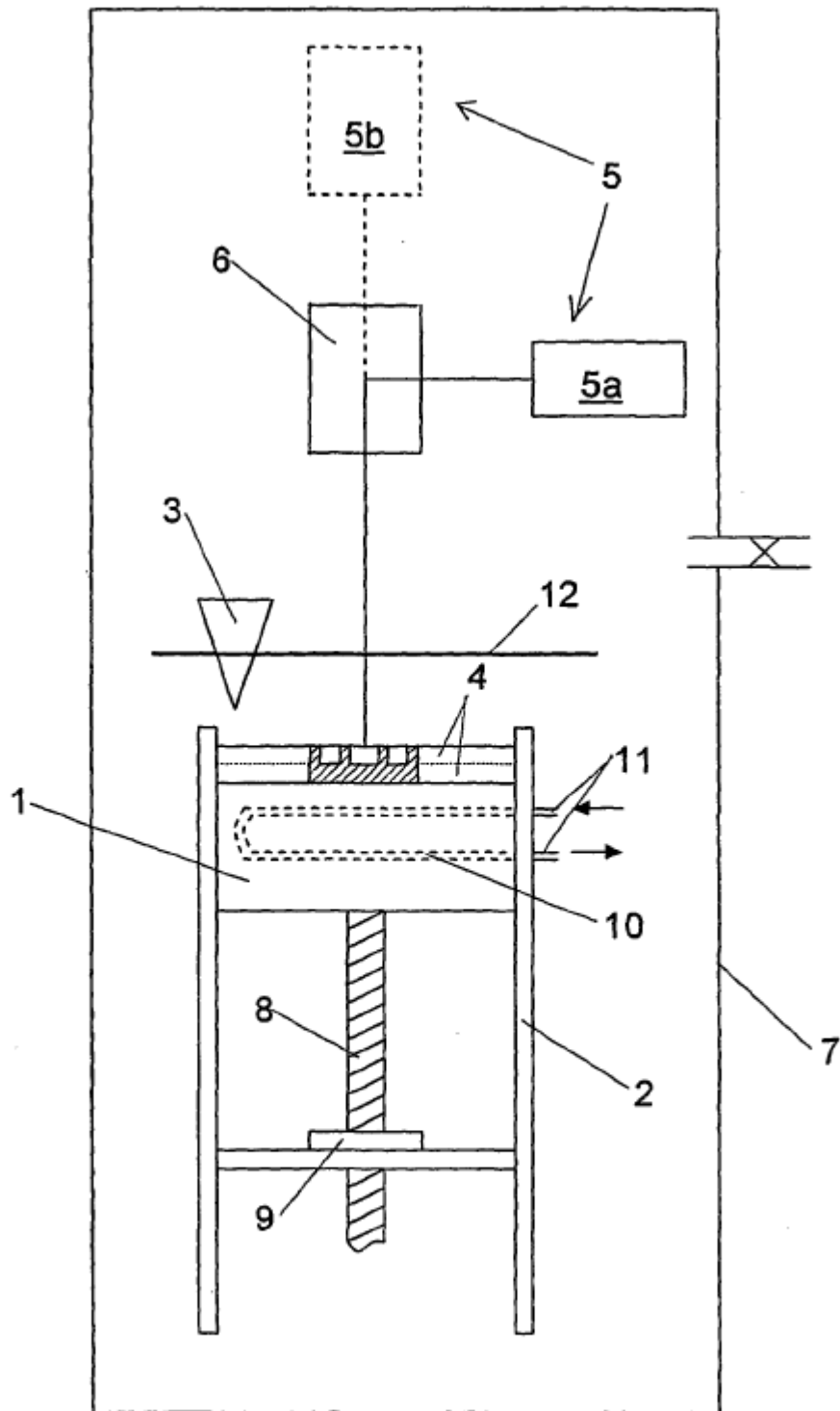


Fig 1

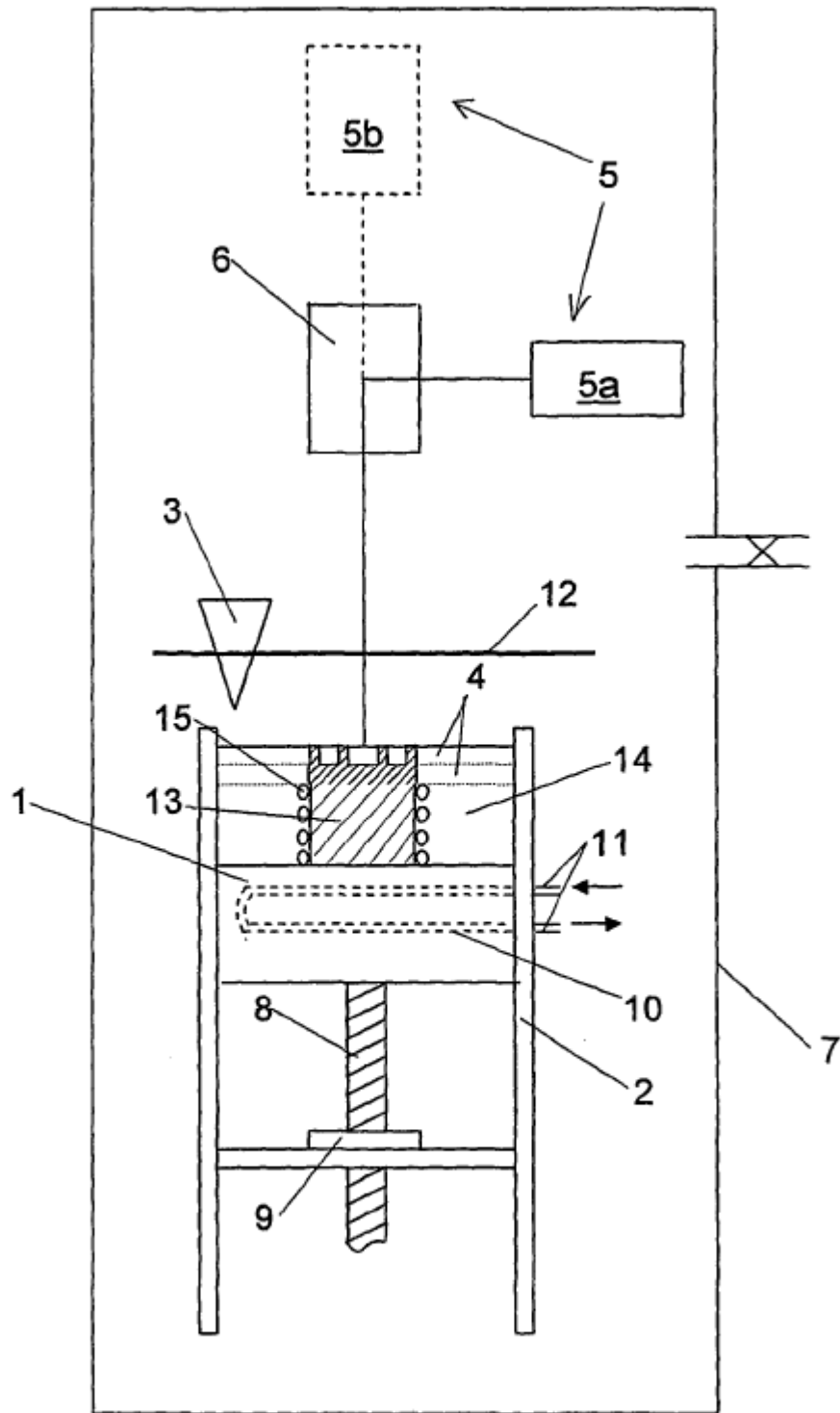


Fig 2