

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 544**

51 Int. Cl.:

B22F 3/10 (2006.01)

C22C 1/04 (2006.01)

C22C 19/07 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

B22F 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2010 E 10170838 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2289651**

54 Título: **Proceso para fabricar componentes obtenidos por sinterización de aleaciones de Co-Cr-Mo que tienen ductilidad mejorada a altas temperaturas**

30 Prioridad:

31.07.2009 IT TO20090595

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

19.02.2016

73 Titular/es:

**GE AVIO S.R.L. (100.0%)
Via I Maggio 99
Rivalta di Torino (Torino), IT**

72 Inventor/es:

ZANON, GIOVANNI PAOLO

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 560 544 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

Proceso para fabricar componentes obtenidos por sinterización de aleaciones de Co-Cr-Mo que tienen ductilidad mejorada a altas temperaturas

5 La presente invención se refiere a un proceso para fabricar un componente con una base de aleaciones de Co-Cr-Mo que tienen ductilidad mejorada a altas temperaturas, y en particular a un componente obtenido por sinterización aditiva de polvos. Más en concreto, la presente invención se refiere a un método de tratamiento para optimizar el rendimiento mecánico a una temperatura alta de dicho componente en vista de su uso en el sector aeronáutico, por ejemplo como parte de un motor.

10 Las aleaciones de Co-Cr-Mo son conocidas por sus excelentes propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la compresión) y propiedades de resistencia a la corrosión, que han conducido a su difusión significativa en el sector biomédico, sobre todo en Europa, en particular como material para fabricar prótesis e implantes dentales. En dicho campo, el uso de dichas aleaciones es regulado por las normas ASTM F75 e ISO 5832.

15 Sin embargo, se ha observado que los componentes obtenidos por vaciado de aleaciones de Co-Cr-Mo padecen, en general, defectos microestructurales vinculados con la segregación de carburos y con la porosidad del material, que pueden inducir fenómenos de corrosión localizada y una decadencia progresiva de las propiedades mecánicas.

20 Con el fin de superar dichos inconvenientes, se han desarrollado tecnologías de fabricación alternativas, denominadas tecnologías de "fabricación rápida", que se basan en la sinterización aditiva de polvos.

25 Se conoce en particular, por ejemplo por US2006157892, un método para fabricar componentes tridimensionales por medio de sinterización de haz de electrones de capas de polvos. Además, por ejemplo por US2009152771 se conoce un método para fabricar componentes tridimensionales por sinterización láser. La Patente publicada US 5.462.575 describe la producción de una aleación de Co-Cr-Mo usando procesado de polvo para la producción de dispositivos médicos.

30 En el sector aeronáutico ha suscitado especial interés la posibilidad de emplear aleaciones de Co-Cr-Mo para fabricar componentes que requieren una alta resistencia al desgaste y al calor, a causa de las temperaturas de uso típicas. Sin embargo, hasta ahora no ha sido posible extender a las aplicaciones del sector aeronáutico las tecnologías basadas en la sinterización aditiva de polvos porque los componentes obtenidos según dichos procesos presentan buenas propiedades de dureza y mecánicas a temperatura ambiente, pero son especialmente quebradizos cuando se exponen a las altas temperaturas (alrededor de 800°C) típicas de los componentes de los motores aeronáuticos.

35 De hecho, las aleaciones de Co-Cr-Mo que son potencialmente más prometedoras para estas aplicaciones contienen, además de cromo y molibdeno, cantidades significativas de carbono. La presencia simultánea de estos tres elementos da lugar a la formación de carburos, que, por una parte, contribuyen a impartir al material alta dureza y propiedades mecánicas considerablemente buenas, pero, por otra parte, producen su acritud cuando precipitan en los límites de grano. La precipitación de carburos se ve favorecida termodinámicamente exactamente en el rango de temperatura de interés en la aplicación en el sector aeronáutico.

40 Los principales usuarios de los sistemas de fabricación basados en la sinterización de polvos sugieren, con el fin de superar este inconveniente, la ejecución de un tratamiento de calor en los componentes sinterizados.

45 Por ejemplo, se ha propuesto llevar a la práctica, en los componentes obtenidos por medio de sinterización láser de polvos de aleaciones de Co-Cr-Mo, un tratamiento de calor de liberación de esfuerzos a 1050°C durante dos horas, que tiene la finalidad principal de minimizar los esfuerzos internos y, por lo tanto, las deformaciones de los componentes (que son indeseables, en particular, en el caso de geometrías complejas).

50 Sin embargo, este tratamiento de calor reduce las propiedades de resistencia mecánica, fluencia y elongación última, dado que, en el transcurso del proceso de alivio de esfuerzos, se forman carburos en los límites de grano. Dicho fenómeno se acentúa en especial en el rango de temperatura de 700-1000°C. Otro aumento de temperatura, por ejemplo hasta 1050°C, da lugar a una solubilización de los carburos con una reducción del efecto de fragilización que produce, pero, por otra parte, no evita que estos carburos reprecipiten de forma no controlada en el uso. En otros términos, un tratamiento de calor de este tipo ha demostrado ser desaconsejable si la finalidad es mejorar las propiedades mecánicas de los componentes sinterizados a partir de polvos de aleaciones de Co-Cr-Mo.

55 Además, se deberá recalcar que, en este contexto, no se ha tomado en cuenta la posibilidad de que los componentes en uso se expongan posteriormente a altas temperaturas como las típicas en las aplicaciones aeronáuticas.

60 Alternativamente, se ha propuesto someter los componentes producidos por sinterización a un tratamiento de compresión isostática caliente (conocida en el sector también como "HIPping", del acrónimo HIP - presión isostática

en caliente (en inglés)) dirigida a homogeneizar el material y reducir su fragilidad. De hecho, se obtiene un material recristalizado estructuralmente isotrópico, sin carburos visibles dentro de la estructura.

5 Sin embargo, si, por una parte, dicho tratamiento mejora marcadamente las propiedades de elongación última del material, por la otra, reduce significativamente sus propiedades mecánicas en comparación con el material como material sinterizado e incrementa significativamente los costos de producción.

10 Además, dicho tratamiento es efectivo para obtener la disolución de los carburos, pero es incapaz de controlar su precipitación posterior cuando el material se expone, en el uso, a altas temperaturas. En otros términos, dicho tratamiento es útil solamente para componentes que tienen aplicación a temperaturas relativamente bajas y, en cualquier caso, inferiores al rango de temperatura de reprecipitación de los carburos, que es aproximadamente de entre 700°C y 1000°C.

15 Por lo tanto, se siente la necesidad de proporcionar un proceso para fabricar un componente con una base de aleaciones de Co-Cr-Mo que permita superar los inconvenientes asociados con las soluciones conocidas en la técnica.

20 Además, en particular en el sector aeronáutico, se siente la necesidad de un proceso para fabricar componentes con una base de aleaciones de Co-Cr-Mo que permita la optimización de las características mecánicas a las temperaturas de interés para aplicaciones aeronáuticas (hasta 800°C), reduciendo en particular su fragilidad y mejorar su ductilidad y las propiedades de fluencia a altas temperaturas.

25 En consecuencia, la finalidad de la presente invención es proporcionar un proceso para fabricar un componente con una base de aleaciones de Co-Cr-Mo, que permita satisfacer al menos una de dichas necesidades de forma simple y barata.

Dicha finalidad se logra con la presente invención, en cuanto que se refiere a un proceso como el definido en la reivindicación 1.

30 Para una mejor comprensión de la presente invención, a continuación se describe con referencia a los dibujos adjuntos, donde:

La figura 1 es una micrografía que ilustra la morfología de un componente sinterizado de aleación de Co-Cr-Mo.

35 La figura 2 es una micrografía que ilustra la morfología del intermedio obtenido sometiendo el componente sinterizado de la figura 1 al tratamiento de los pasos a), b) y c) del proceso de la invención (después de solubilización durante 4 horas a 1220°C y enfriamiento).

40 Y la figura 3 es una micrografía que ilustra la morfología del componente de aleación de Co-Cr-Mo al final del paso d) del proceso de la invención (después de solubilización durante 4 horas a 1220°C, enfriamiento y posterior tratamiento a 815°C durante 10 horas).

45 Según el método de la invención, en primer lugar se obtiene un componente sinterizado por medio de sinterización aditiva de polvos de Co-Cr-Mo que consta de 60-65% de Co, 26-30% de Cr, 5-7% de Mo y 0,16% de C, preferiblemente por sinterización láser o sinterización de haz de electrones. Las condiciones operativas de sinterización son tales que determinan, dado la termodinámica del sistema multicomponente que experimenta transformación, una estructura principal fundida, distribuida en la que hay carburos de los otros componentes principales de la aleación, y más en concreto carburos de cromo y molibdeno, resultantes de una precipitación irregular y no controlada. La estructura microscópica del componente sinterizado la ilustra cualitativamente la micrografía de la figura 1.

50 El componente sinterizado así obtenido se somete a continuación a un primer tratamiento de calor para solubilización de los carburos a una temperatura de entre 1100°C y 1300°C. Por debajo de 1100°C no es posible obtener una disolución de los carburos y una difusión de los elementos en la aleación que sean satisfactorias. Por otra parte, por encima de 1300°C se observa una ampliación excesiva del grano, y aumenta la probabilidad de contaminación de los componentes sinterizados por las paredes del horno en el que se lleva a cabo el tratamiento y por las herramientas correlacionadas con la operación del horno.

55 El tiempo de permanencia a temperatura alta en el transcurso de este tratamiento de solubilización es al menos 2 horas, preferiblemente al menos 4 horas, con el fin de permitir una adecuada solubilización de los carburos y una buena interdifusión de los elementos que constituyen la aleación.

60 El componente sinterizado se somete a un termotratamiento de solubilización a una temperatura de entre 1000°C y 1300°C, preferiblemente 1200°C y 1250°C, más preferiblemente a una temperatura próxima a 1220°C durante dos horas al menos.

65

Aunque la tasa de calentamiento no es un parámetro esencial para las características finales del material tratado, es preferible, en particular para componentes sinterizados que tienen geometrías complejas, realizar un aumento de temperatura con una o más paradas, por ejemplo dos, con el fin de obtener una distribución uniforme de la temperatura en el componente sinterizado, reduciendo en consecuencia cualquier posibilidad de deformación.

5 Así se obtiene un intermedio de solubilización a partir del paso de solubilización.

10 Según la invención, dicho intermedio de solubilización se enfría a continuación a una tasa al menos igual a la que se puede obtener con enfriamiento en aire. En otros términos, la tasa de enfriamiento debe ser suficientemente alta para evitar la reprecipitación de los carburos. En la práctica, con el fin de tomar en cuenta las temperaturas del termotratamiento de solubilización descrito anteriormente y los esfuerzos térmicos consiguientes de los componentes tratados y de la estructura del horno propiamente dicho, es preferible llevar a la práctica un primer paso de enfriamiento en el horno en aire en calma hasta la temperatura de 1100°C, seguido de un paso de enfriamiento en un flujo de gas refrigerante.

15 Con el fin de limitar los fenómenos de oxidación, en particular en el caso donde no se contemplan sobremetales a aplicar encima de los componentes acabados, es preferible operar en atmósfera inerte (en condiciones de vacío, en argón, etc).

20 El termotratamiento de solubilización descrito anteriormente efectúa una profunda modificación estructural del material. Ésta aparece claramente mediante la comparación de las micrografías de las figuras 1 y 2: la figura 2 representa la microestructura del intermedio enfriado obtenido del componente sinterizado de la figura 1 después de 4 horas a 1220°C.

25 Según el método de la invención, el intermedio enfriado se somete a continuación a un segundo tratamiento de calor, realizando un calentamiento a una temperatura de entre 700°C y 1000°C, preferiblemente de entre 800°C y 850°C, más preferiblemente próxima a 815°C.

30 Ventajosamente, este segundo tratamiento de calor produce la precipitación controlada y uniforme de los carburos previamente disueltos en la matriz de la aleación.

35 El tiempo necesario para obtener una precipitación controlada y uniforme es una función de la temperatura de tratamiento y es, en general, inversamente proporcional a la temperatura. La duración del segundo tratamiento de calor según la invención es, por lo tanto, entre 5 y 15 horas, y, para temperaturas de tratamiento óptimas alrededor de 815°C, es preferiblemente aproximadamente 10 horas.

También para este segundo tratamiento de calor, con el fin de limitar los fenómenos de oxidación, es preferible operar en atmósfera inerte (en condiciones de vacío, en argón, etc).

40 Como se puede apreciar en la micrografía de la figura 3, los carburos reprecipitados tienen un alto grado de finura a nivel microestructural.

El segundo tratamiento de calor va seguido de otro paso de enfriamiento.

45 El proceso de la invención permite obtener un componente con una base de aleaciones de Co-Cr-Mo que tiene un rendimiento mejorado a las altas temperaturas de uso impuestas por las aplicaciones en el sector aeronáutico. En particular, un componente de este tipo presenta valores de elongación última media a 800°C superiores a 10% y de carga de fluencia media a 800°C superiores a 400 MPa.

50 Por el examen de las características del método de tratamiento según la presente invención, y de los componentes obtenidos por medio del método propiamente dicho, son evidentes las ventajas que proporciona la invención.

55 En particular, los componentes obtenidos según el proceso de la invención presentan una ductilidad sensiblemente mejorada a temperaturas en la región de 800°C, como se apreciará claramente por el análisis de los resultados experimentales indicados a continuación.

Ejemplo 1

60 Partiendo de una aleación comercialmente disponible (EOS cobalto cromo MP1) que tiene la composición Co = 60-65%, Cr = 26-30%, Mo = 5-7%, C = 0,16%, por medio de la técnica láser, se sinterizaron especímenes cilíndricos que tenían un diámetro de 12 mm y una longitud de 100 mm.

65 Los especímenes así obtenidos se sometieron al método de tratamiento según la invención y a mediciones de las propiedades mecánicas correspondientes, a temperatura ambiente y después de una exposición prolongada a temperatura alta. Los resultados de dichas pruebas se compararon con los de pruebas similares realizadas en componentes que no habían sido sometidos a ningún tratamiento de calor, es decir, que se habían sometido

ES 2 560 544 T3

solamente a un tratamiento de solubilización de los carburos y posterior enfriamiento según los pasos a) y b) del método según la invención.

5 En particular, la tabla 1 siguiente muestra los datos obtenidos en el transcurso de pruebas a temperatura ambiente según ASTM E8M-08 para:

- componente I: sinterizado;

10 - componente II: sinterizado, sometido a tratamiento de calor para solubilización de los carburos (4h a 1220°C) y enfriado;

- componente III: componente II también sometido a tratamiento de calor para precipitación controlada de los carburos (10h a 815°C).

15 Tabla 1

	Componente I		Componente II		Componente III	
	Valor medio	Desviación estándar	Valor medio	Desviación estándar	Valor medio	Desviación estándar
R _m	1144	11	1079	22	988	14
R _{p0,2}	714	40	581	19	727	26
A5D	11	5	31	7	5	1

Leyenda:
R_m = carga última, expresada en MPa;
R_{p0,2} = carga de fluencia, expresada en MPa;
A5D = elongación última, expresada como %.

20 En cambio, en la tabla 2 siguiente aparecen los datos obtenidos en el transcurso de pruebas a 800°C según ASTM E21-05 para los mismos componentes.

Tabla 2

	Componente I		Componente II		Componente III	
	Valor medio	Desviación estándar	Valor medio	Desviación estándar	Valor medio	Desviación estándar
R _m	441	54	487	15	532	14
R _{p0,2}	381	4	301	14	416	10
A5D	5	1	21	3	12	5

Leyenda:
R_m = carga última, expresada en MPa;
R_{p0,2} = carga de fluencia, expresada en MPa;
A5D = elongación última, expresada como %.

25 También se verificó el efecto de la exposición a altas temperaturas, como las temperaturas operativas en el sector aeronáutico, comparando los datos obtenidos para el componente I con los obtenidos con el mismo componente mantenido durante 10h a 815°C (indicado en la tabla, por razones de simplicidad, como componente IV). Las pruebas se realizaron tanto a temperatura ambiente como a una temperatura alta (800°C). Los resultados se muestran en la tabla 3 siguiente.

30 Tabla 3

	Propiedades a temperatura ambiente				Propiedades a 800°C			
	Sinterizado		Después de 10h a 815°C		Sinterizado		Después de 10h a 815°C	
	Valor medio	Desviación estándar	Valor medio	Desviación estándar	Valor medio	Desviación estándar	Valor medio	Desviación estándar
R _m	1144	11	1168	21	441	54	443	43
R _{p0,2}	714	40	812	33	381	4	356	37
A5D	11	5	3	2	5	1	5	4

Leyenda:
R_m = carga última, expresada en MPa;
R_{p0,2} = carga de fluencia, expresada en MPa;
A5D = elongación última, expresada como %.

5 Como se puede observar fácilmente en los datos que aparecen en la tabla 1, el termotratamiento de solubilización reduce las características de resistencia mecánica y fluencia, pero mejora considerablemente la ductilidad del material (obsérvese, en particular, los datos relativos a la elongación última). El tratamiento de precipitación controlada de los carburos determina, en cambio, una mejora de las propiedades mecánicas en comparación con el material solubilizado, aunque es posible observar una disminución contenida en los datos relativos a la elongación última, que, sin embargo, sigue siendo alta.

Sin embargo, la ventaja principal del método de la invención nace de una evaluación de los datos de la tabla 2, que muestran una mejora significativa de las características de ductilidad y fluencia a altas temperaturas.

10 También se deberá indicar (tabla 3) que, en el caso donde no se lleva a cabo el tratamiento de calor de la invención, las características del material base expuesto a temperaturas próximas a 800°C quedan afectadas por una marcada reducción de los valores de elongación última, como también resalta el aumento de la desviación estándar correspondiente.

15 Es claro que se puede hacer modificaciones y variaciones en el método de tratamiento aquí descrito e ilustrado sin por ello apartarse del ámbito de protección de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para fabricar un componente con una base de una aleación de Co-Cr-Mo que consta de 60-65% de Co, 26-30% de Cr, 5-7% de Mo y 0,16% de C, teniendo dicho componente valores de elongación última media a 800°C superior a 10% y de carga de fluencia media a 800°C superior a 400 MPa, incluyendo los pasos de:
- 10 a) obtener un componente sinterizado por medio de sinterización aditiva de polvos de aleaciones de Co-Cr-Mo conteniendo los respectivos carburos irregularmente dispersados en la matriz fundida;
- 15 b) realizar en el componente sinterizado un primer tratamiento de calor para solubilización de dichos carburos a una temperatura de entre 1100 y 1300°C durante un tiempo de tratamiento de al menos 2 horas para formar un intermedio de solubilización;
- 20 c) enfriar el intermedio de solubilización a una tasa de enfriamiento al menos igual a la de enfriamiento en aire hasta la temperatura de 1100°C, seguido de un paso de enfriamiento en un flujo de gas refrigerante para formar un intermedio enfriado;
- d) realizar en el intermedio enfriado un segundo tratamiento de calor a una temperatura de entre 700 y 1000°C, durante un tiempo de tratamiento de entre 5 y 15 horas, con el fin de obtener una reprecipitación uniforme y fina de los carburos de dicho componente.
- 25 2. El proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el tiempo de tratamiento en dicho paso b) es al menos 4 horas.
- 30 3. El proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado porque** la temperatura de tratamiento en dicho paso b) es de entre 1200 y 1250°C.
- 35 4. El proceso según alguna de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** dicho paso c) de enfriamiento incluye un primer paso de enfriamiento en el horno para poder disminuir la temperatura por debajo de 1100°C y un segundo paso de enfriamiento en un flujo de gas refrigerante.
- 40 5. El proceso según alguna de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la temperatura de tratamiento en dicho paso d) es de entre 800°C y 830°C.
6. El proceso según alguna de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el tiempo de tratamiento en dicho paso d) es de entre 5 y 15 horas.
7. El proceso según alguna de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** dicho componente es una parte de un combustor de turbogas.

FIG. 1

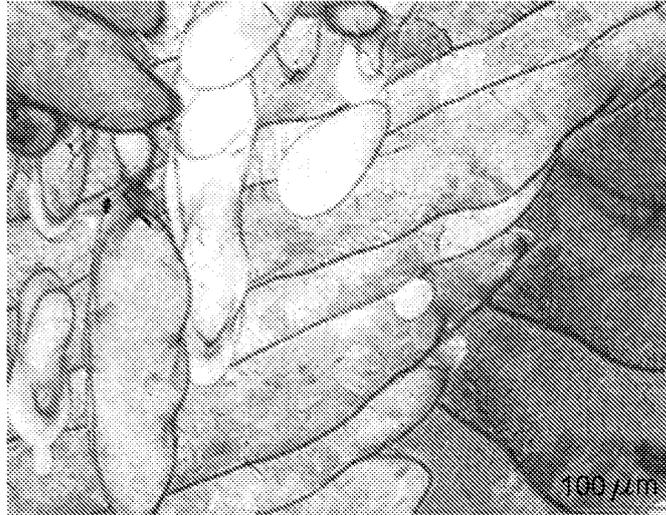


FIG. 2

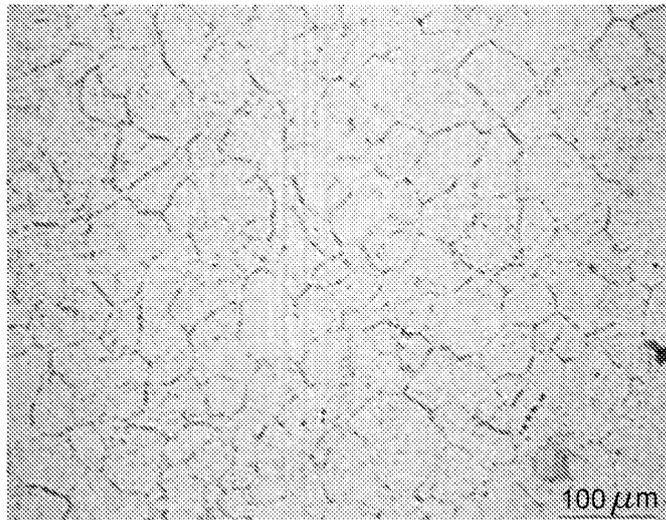


FIG. 3

