

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 507**

51 Int. Cl.:

B22F 3/00 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)
C22F 1/18 (2006.01)
C22C 45/10 (2006.01)
B22F 9/00 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2014** **E 14168461 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019** **EP 2944401**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un componente a partir de una aleación metálica con fase amorfa**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.10.2019

73 Titular/es:

HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
(100.0%)
Heraeusstr. 12-14
63450 Hanau, DE

72 Inventor/es:

WACHTER, JÜRGEN;
ELSEN, ALEXANDER y
LUKAS, ANNETTE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 727 507 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 para la producción de un componente a partir de una aleación metálica con fase amorfa

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un componente a partir de una aleación metálica al menos parcialmente amorfa.

- 5 La invención se refiere además a un componente a partir de una aleación metálica con fase amorfa y al empleo de tal componente.

Desde hace varias décadas son conocidos metales amorfos y sus aleaciones. Se describen bandas delgadas y su producción, por ejemplo, en la solicitud de patente sin examinar DE 35 24 018 A1, generándose un vidrio metálico delgado sobre un soporte mediante refrigeración brusca a partir de la fase fundida. Por ejemplo en la solicitud de
10 patente EP 2 430 205 B1 se describe también un compuesto a partir de una aleación amorfa, que requiere una tasa de refrigeración de 102 K/s para su producción. En ello es desfavorable que, con tales métodos conocidos, se pueden constituir solo capas delgadas o componentes muy compactos con algunos milímetros de sección transversal.

Por lo tanto, un problema consiste en producir grandes componentes en formas complejas, que presentan una estructura amorfa. Las tasas de refrigeración necesarias no son realizables técnicamente para componentes
15 complejos y productos semiacabados con gran volumen. Por el documento WO 2008/039134 A1 es conocido un procedimiento en el que se produce un componente mayor a partir de un polvo metálico amorfo. A tal efecto, el componente se construye a modo de una impresión 3D, fundiéndose zonas parciales de las capas con un haz de electrones.

En ello es desfavorable que el procedimiento se puede aplicar solo de manera muy compleja y costosa. Además, con
20 tal procedimiento no se puede obtener una homogeneidad suficiente de las propiedades físicas del componente generado. Mediante la fusión local y la nueva refrigeración del polvo se produce un exceso puntual de temperatura de cristalización y una cristalización de la aleación, si la tasa de refrigeración es demasiado reducida. De este modo se produce una cantidad no deseada y una distribución irregular de fase cristalina en el componente.

El documento EP 1 593 749 A1 describe un vidrio metálico de una aleación de hierro que contiene 0,5-10 % atómico de Ga, 7-15 % atómico de P, 3-7 % atómico de C, 3-7 % atómico de B y 1-7 % atómico de Si como elementos de
25 aleación, y se presenta en forma de partículas esféricas. Las partículas metálicas esféricas son obtenibles a través de una atomización de gas, y se emplean para la producción de un cuerpo sinterizado.

Por lo tanto, la tarea de la invención consiste en superar los inconvenientes del estado de la técnica. En especial se debe desarrollar un procedimiento que se puede realizar de manera sencilla y rentable, con el que se puede producir
30 un componente a partir de una aleación metálica con proporción amorfa, que puede presentar un volumen de 0,1 cm³ y mayor, preferentemente 1 cm³ y mayor, y que se puede generar en formas diferentes, también complejas. El componente generado debe presentar también una homogeneidad lo más elevada posible respecto a las propiedades físicas y a la distribución de la fase amorfa. También es tarea de la presente invención poner a disposición tal componente. En este caso, el procedimiento debe ser fácil de aplicar y proporcionar resultados convenientemente reproducibles. El componente generado presentará una proporción lo más elevada posible de fase metálica amorfa.
35 También es deseable que el componente generado sea lo más compacto posible y presente solo algunos poros. Se puede considerar otra tarea que el procedimiento sea aplicable con el mayor número posible de diferentes aleaciones, que presentan una fase amorfa. Además es ventajoso que el procedimiento sea aplicable con aparatos y herramientas lo más sencillos posible y presentes habitualmente en laboratorios.

- 40 Las tareas de la invención se solucionan mediante un procedimiento para la producción de un componente a partir de una aleación metálica al menos parcialmente amorfa con los pasos:

A) Puesta a disposición de un polvo a partir de una aleación metálica al menos parcialmente amorfa, estando constituido el polvo por partículas de polvo esféricas, presentando las partículas de polvo esféricas una forma redondeada, al menos aproximadamente esférica, y teniendo éstas una proporción de sección transversal más larga
45 respecto a sección transversal más corta como máximo de 2 a 1, y suponiéndose como diámetro la mayor sección transversal de partículas de polvo, y presentando las partículas de polvo un diámetro de menos de 125 µm, y presentando el polvo menos de 1 por ciento en peso de partículas con un diámetro menor que 5 µm, o tamizándose o tratándose el polvo mediante criba, de modo que presenta menos de 1 por ciento en peso de partículas con un diámetro menor que 5 µm;

- 50 B) Prensado del polvo en la forma deseada de componente a generar;

C) Compresión y sinterización del polvo mediante un tratamiento térmico del polvo durante el prensado o tras el prensado, a una temperatura que se sitúa entre la temperatura de transformación y la temperatura de cristalización de la fase amorfa de la aleación metálica, seleccionándose la duración del tratamiento térmico de modo que el componente esté sinterizado tras el tratamiento térmico, y presente una proporción amorfa de al menos 85 por ciento.

La duración del tratamiento térmico se selecciona de modo que la duración sea al menos tan larga que el polvo se sinterice tras el tratamiento térmico, y que la duración sea como máximo tan larga que el componente presente aún una proporción amorfa de al menos 85 por ciento tras el tratamiento térmico.

5 El polvo está constituido por partículas de polvo, de las que 100 % tienen menos de 125 μm de diámetro. Tales tamaños de partículas, o bien distribuciones de partícula, también se denominan frecuentemente $D_{100} = 125 \mu\text{m}$.

En la física y en la química, se denomina material amorfo una sustancia en la que los átomos no forman estructuras ordenadas, sino un patrón irregular, y disponen únicamente de orden cercano, pero no de orden lejano. En contrapartida a materiales amorfos, los materiales estructurados regularmente se denominan cristalinos.

10 En el sentido de la presente invención, las partículas esféricas no tienen que ser esferas perfectas geoméricamente, sino que pueden diferir también de la forma esférica. Las partículas de polvo esféricas presentan una forma redondeada, al menos aproximadamente esférica, y tienen una proporción de sección transversal más larga respecto a sección transversal más corta como máximo de 2 a 1. Por lo tanto, en el sentido de la presente invención, con una geometría esférica no se indica una esfera estrictamente geométrica, o bien matemática. En este caso, las secciones transversales se refieren a dimensiones extremas dentro de las partículas de polvo. Partículas de polvo esféricas
15 especialmente preferentes pueden presentar una proporción de sección transversal más larga respecto a sección transversal más corta de 1,5 a 1, o ser esféricas de modo muy especialmente preferente. En este caso, según la invención se supone como diámetro la mayor sección transversal de partículas de polvo.

La forma esférica de las partículas de polvo tiene las siguientes ventajas:

Se puede obtener una alta densidad aparente del polvo;

20 Las partículas de polvo presentan superficies curvadas similares, que se ablandan en el tratamiento térmico en las mismas condiciones (temperatura y tiempo, o bien la misma entrada de energía térmica) – o se ablandan al menos bajo las mismas condiciones en buena aproximación. De este modo, éstas se unen, o bien se sinterizan de modo especialmente conveniente y en un intervalo de tiempo corto, o bien en un momento conocido previamente, o bien en un intervalo de tiempo conocido previamente, con partículas de polvo adyacentes. Otra ventaja de una alta densidad
25 aparente es una contracción reducida del componente en la sinterización. De este modo se posibilita una fabricación próxima a la forma final.

Según una realización preferente de la presente invención, el componente se puede considerar sinterizado si presenta una densidad de al menos 97 % de la densidad teórica de la aleación metálica completamente amorfa.

30 En el ámbito de la presente invención, se entiende por una sinterización o un sinterizado un proceso en el que las partículas de polvo se ablandan en la superficie y se unen entre sí, y permanecen unidas tras la refrigeración. De este modo, a partir del polvo se genera un cuerpo cohesivo, o bien un componente cohesivo.

La temperatura de transformación de una fase amorfa también se denomina frecuentemente temperatura de transición vítrea o punto de transformación o punto de transición vítrea, debiéndose clarificar ahora que éstos son conceptos equivalentes para la temperatura de transformación.

35 Preferentemente se forma el polvo cargándose el polvo en un molde o en una herramienta, y prensándose a continuación el polvo en el molde o en la herramienta, o bien prensándose éste con la herramienta.

40 Según la invención, el calentamiento hasta la consecución de la temperatura de transformación y la refrigeración se efectuarán tan rápidamente como sea posible, ya que también a estas temperaturas por debajo de la temperatura de transformación se efectúa una cristalización en los cristales germen presentes obligatoriamente, pero no se obtiene aún un reblandecimiento de las partículas de polvo, que podría conducir a una sinterización del polvo. Según la invención se debe obtener una deformación plástica de las partículas de polvo, que conduce a una compactación de polvo y, por consiguiente, a una sinterización de polvo acelerada. En este caso se debe minimizar en lo posible un rebase de la temperatura por encima de la temperatura debida deseada o temperatura final.

45 El tamaño de partículas de polvo del polvo, o bien la distribución de tamaños de partícula de polvo del polvo, se puede obtener mediante el proceso de producción y mediante un tamizado de un polvo de partida. Por lo tanto, el polvo puesto a disposición según la invención se produce mediante tamizado de un polvo de partida, antes de que éste se ponga a disposición, o bien se emplee para el procedimiento según la invención. Además, mediante tamizado también se debe asegurar que el número de partículas de polvo con una forma muy diferente a la forma esférica, que se producen mediante sinterización de varias partículas de polvo, y que están contenidas en el polvo de partida, se pueda
50 reducir o minimizar.

Como configuración preferente del procedimiento, con la invención se propone también que el tratamiento térmico se efectúe bajo vacío, compactándose el polvo preferentemente mediante un tratamiento térmico en un vacío de al menos 10^{-3} mbar.

De este modo se consigue que la superficie del polvo pueda reaccionar en menor medida con los gases circundantes. Es decir, como agentes de germinación para fases cristalinas, los óxidos metálicos y otros productos de reacción afectan negativamente sobre la pureza de la fase amorfa en el componente generado.

5 Según la invención, por el mismo motivo puede estar previsto de manera adicional, o también alternativa, que el tratamiento térmico se efectúe bajo un gas de protección, en especial bajo un gas noble, como por ejemplo argón, preferentemente con una pureza de al menos 99,99 %, de modo especialmente preferente con una pureza de al menos 99,999 %. En tales formas de realización puede estar previsto que la atmósfera, en la que se efectúa el prensado y el tratamiento térmico, o solo el tratamiento térmico, se libere sensiblemente de gases residuales mediante evacuación y lavado múltiple con gas noble, en especial con argón.

10 Según la invención, alternativamente también puede estar previsto que el tratamiento térmico se efectúe bajo un gas reductor, en especial bajo un gas de purga, para mantener lo más reducida posible la cantidad de óxidos metálicos interferentes.

Otra medida para la reducción del número de óxidos metálicos en el componente se puede conseguir mediante la aplicación de un rarefactor de oxígeno en el tratamiento térmico del polvo y/o en la producción del polvo.

15 Además, según la invención puede estar previsto que el polvo se compacte mediante prensado isotáctico en caliente o prensado en caliente.

20 La combinación de tratamiento de presión y temperatura ocasiona un componente más compacto. Además se mejora la unión a través de deformación plástica de partículas de polvo entre sí, y se acelera el comportamiento de sinterización, de modo que se puede seleccionar una duración de tratamiento térmico más corta, y se reduce la proporción de fase cristalina en el componente.

Según un perfeccionamiento de la invención, también puede estar previsto que la duración del tratamiento térmico se seleccione de modo que el componente presente una proporción amorfa de al menos 90 por ciento, preferentemente de más de 95 por ciento, de modo especialmente preferente de más de 98 por ciento.

25 Cuanto más elevada es la proporción de fase amorfa en el componente, tanto más se aproxima a las propiedades físicas deseadas de un componente constituido completamente por fase amorfa.

Configuraciones preferentes de la presente invención pueden prever también que se emplee un polvo a partir de una aleación metálica amorfa o de una aleación metálica al menos parcialmente amorfa, con al menos 50 por ciento en peso de circonio.

30 Las aleaciones metálicas amorfas que contienen circonio son especialmente apropiadas para la aplicación de procedimientos según la invención, ya que en muchas de estas aleaciones existe una gran diferencia entre la temperatura de transformación y la temperatura de cristalización, con lo cual el procedimiento es más fácil de aplicar.

Las configuraciones muy especialmente preferentes de la presente invención pueden prever que se ponga a disposición un polvo a partir de una aleación metálica amorfa o de una aleación metálica al menos parcialmente amorfa, constituida por

- 35
- a) 58 a 77 por ciento en peso de circonio,
 - b) 0 a 3 por ciento en peso de hafnio,
 - c) 20 a 30 por ciento en peso de cobre,
 - d) 2 a 6 por ciento en peso de aluminio, y
 - e) 1 a 3 por ciento en peso de niobio.

40 En este caso, la proporción residual hasta 100 por ciento en peso es circonio. En la aleación pueden estar contenidas impurezas habituales. Estas aleaciones metálicas amorfas que contienen circonio son muy especialmente apropiadas para la aplicación de procedimientos según la invención.

45 Por lo demás, puede estar previsto que el polvo de aleación metálica esférico amorfo se produzca mediante atomización de fusión, preferentemente mediante atomización de fusión en un gas noble, en especial en argón, de modo especialmente preferente mediante atomización de fusión en un gas noble de pureza 99,99 %, 99,999 %, o de una pureza superior. En el ámbito de la presente invención se habla también de una aleación metálica amorfa si la aleación metálica presenta una proporción de fase amorfa de al menos 85 por ciento en volumen.

50 La producción del polvo se efectúa claramente antes de la puesta a disposición del polvo. Mediante la atomización de fusión se pueden producir partículas de polvo con forma esférica de manera sencilla y rentable. El empleo de gas noble, en especial de argón o argón altamente puro en la atomización de fusión ocasiona que en el polvo estén contenidas pocas impurezas interferentes, como óxidos metálicos.

El polvo presenta menos de 1 por ciento en peso de partículas con un diámetro menor que 5 µm, o el polvo se tamiza o se trata mediante criba, de modo que presenta menos de 1 por ciento en peso de partículas con un diámetro menor que 5 µm.

5 Según la invención se eliminan preferentemente partículas de polvo con un diámetro de menos de 5 µm mediante criba, o bien más exactamente se reduce la proporción de partículas de polvo con un diámetro de menos de 5 µm mediante criba.

10 Mediante la proporción reducida de partículas de polvo con un diámetro menor que 5 µm se limita la superficie de polvo sensible a una oxidación o a otra reacción química interferente de las partículas de polvo con gas circundante (suma de las superficies de todas las partículas de polvo). Por lo demás, mediante la limitación del tamaño de grano de polvo se asegura que el reblandecimiento de las partículas de polvo tenga lugar en condiciones similares (respecto a la temperatura y al tiempo, o bien a la entrada de energía efectuada), ya que las curvaturas de las superficies de partículas de polvo son similares, y de este modo se puede obtener una carga compacta del polvo mediante prensado. Una proporción menor de partículas de polvo finas (menores que 5 µm) no afecta negativamente, ya que tales partículas de polvo se pueden almacenar en las cavidades entre partículas mayores y, por consiguiente, aumentan la densidad del polvo no sinterizado.

15 Con un perfeccionamiento preferente del procedimiento según la invención se propone que el tratamiento térmico del polvo se efectúe a una temperatura (T) entre la temperatura de transformación y una temperatura máxima, situándose la temperatura máxima en 30 % de la diferencia de temperatura entre la temperatura de transformación (T_T) y la temperatura de cristalización (T_K) de la fase amorfa de la aleación metálica por encima de la temperatura de transformación (T_T), situándose preferentemente la temperatura máxima en 20 % o 10 % de la diferencia de temperatura entre la temperatura de transformación (T_T) y la temperatura de cristalización (T_K) de la fase amorfa de la aleación metálica por encima de la temperatura de transformación (T_T).

20 Si el tratamiento térmico se efectúa cerca o por encima de la temperatura de transformación, la producción y el crecimiento de la fase cristalina se minimizan relativamente y, de este modo, la pureza de la fase amorfa en el componente puede ser elevada. Expresada como fórmula, la temperatura T, a la que se efectúa el tratamiento térmico del polvo, referida a la temperatura de transformación T_T y la temperatura de cristalización T_K de la fase amorfa de la aleación metálica, debe cumplir las siguientes condiciones:

$$T_T < T < T_T + (300/100) \cdot (T_K - T_T) \text{ o}$$

Preferentemente

30
$$T_T < T < T_T + (20/100) \cdot (T_K - T_T) \text{ o}$$

De modo especialmente preferente

$$T_T < T < T_T + (10/100) \cdot (T_K - T_T).$$

Con los intervalos de temperatura indicados en las anteriores fórmulas matemáticas, en los que debe tener lugar el tratamiento térmico, se obtiene una sinterización con formación reducida de fases cristalinas en el componente.

35 Se produce una configuración especialmente ventajosa de procedimientos según la invención si está previsto que la duración del tratamiento térmico se seleccione en función de la forma geométrica, en especial del grosor, del componente a generar, preferentemente en función del mayor diámetro relevante del componente a generar.

40 La forma geométrica, o bien el grosor, del componente a generar se considera en el sentido de que la conducción de calor en el polvo moldeado, o bien el componente que se forma, sea suficiente para calentar también el polvo en el interior del componente, o bien el componente en el interior hasta la temperatura de transformación o hasta por encima de la temperatura de transformación, de modo que se efectúe una sinterización de polvo también en el interior del componente.

45 El mayor diámetro relevante del componente se puede determinar geoméricamente mediante la mayor esfera que se puede alojar geoméricamente dentro del componente. En la determinación del mayor diámetro relevante se pueden excluir canales o grietas en el cuerpo, que no contribuyen a la entrada de calor a través de un gas circundante y/u otra fuente de calor, o apenas lo hacen (a modo de ejemplo en la suma menos de 5 %).

50 Preferentemente puede estar previsto que la duración del tratamiento térmico se efectúe en un intervalo de tiempo de 3 segundos por milímetro de grosor, o bien de espesor de pared del componente, o del mayor diámetro relevante del componente a generar, hasta 900 segundos por milímetro de grosor o del mayor diámetro relevante del componente a generar, efectuándose preferentemente la duración del tratamiento térmico en un intervalo de tiempo de 5 segundos por milímetro de grosor, o bien de espesor de pared del componente, o del mayor diámetro relevante del componente a generar, hasta 600 segundos por milímetro de grosor o del mayor diámetro relevante del componente a generar.

Mediante la consideración de la forma, del grosor, o bien del espesor de pared del componente, y/o del mayor diámetro relevante del componente, la duración del tratamiento térmico se selecciona de modo que se efectúe una sinterización

5 suficiente del polvo, pero simultáneamente se mantenga lo más reducida posible, o idealmente sea mínima la formación de fase cristalina en el componente. Para determinados componentes y para algunas aplicaciones puede ser ya suficiente que solo se sintericen completamente las zonas marginales del componente, y en el interior del componente esté presente polvo aún no sinterizado. No obstante, de modo preferente el componente se sinteriza completamente (también en el interior).

Las tareas que motivan la presente invención se solucionan también mediante un componente constituido por un polvo de aleación metálica prensado, sinterizado, esférico, amorfo, presentando el componente una proporción amorfa de al menos 85 por ciento.

10 El componente se produce con el procedimiento según la invención. El procedimiento según la invención se describe anteriormente.

Las tareas que motivan la invención se solucionan también mediante el empleo de tal componente como rueda dentada, rueda de fricción, componente resistente al desgaste, carcasa, cajas de reloj, parte de un engranaje o producto semiacabado.

15 La invención toma como base el conocimiento sorprendente de que, mediante el empleo de partículas de polvo esféricas de tamaño apropiado y un tratamiento térmico a la temperatura apropiada, en un tiempo corto apropiado, a partir de un polvo de una aleación metálica amorfa se consigue generar también componentes mayores y/o complejos, que están constituidos en una proporción elevada (al menos 85 por ciento en volumen) por la fase amorfa y, de este modo, disponen de propiedades físicas ventajosas de la aleación metálica amorfa. Por lo tanto, la presente invención describe por primera vez un procedimiento en el que se puede generar un componente a partir de una aleación metálica amorfa o a partir de una aleación metálica constituida por una fase amorfa al menos en 85 % mediante sinterización de un polvo, en el que se conserva una proporción elevada de fase amorfa. En este caso, la duración del tratamiento térmico se ajusta preferentemente a las dimensiones del componente a generar, para obtener una proporción lo más elevada posible de fase amorfa en la sinterización del polvo, o bien mantener lo más reducida posible la proporción de fase cristalina en la aleación metálica. Con el mismo fin es ventajoso realizar el tratamiento térmico bajo gas de protección o bajo vacío para generar una proporción lo menor posible de óxidos metálicos u otros productos de reacción con aire en el polvo y, de este modo, en el componente. En este caso, tales óxidos metálicos actúan en especial como gérmenes para la cristalización, y reducen de este modo la proporción de fase amorfa en el componente.

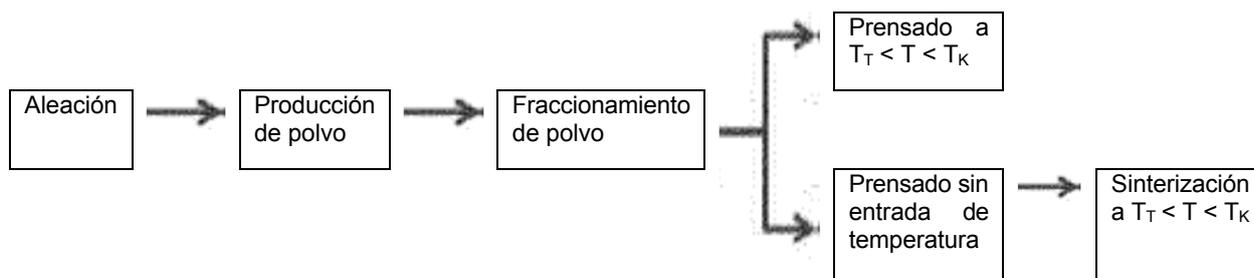
20 En el ámbito de la presente invención se descubrió que los procedimientos según la invención conducen a resultados especialmente buenos si los polvos amorfos metálicos para la producción del componente se producen a través de atomización de fusión y los polvos son amorfos en rayos X, siendo preferentemente sus partículas de polvo menores que 125 µm. En la atomización de fusión, las gotitas de aleación fundidas producidas se refrigeran muy rápidamente mediante la corriente de gas de proceso (argón), con lo cual se favorece la presencia de una fracción de polvo amorfa. De este polvo se separan esencialmente las partículas finas (partículas menores que 5 µm), así como el grano grueso de más de 125 µm, a modo de ejemplo mediante tamizado y/o mediante criba del polvo. Tales fracciones de polvo son entonces un material de partida óptimo (el polvo proporcionado) para producir componentes amorfos mediante prensado y un tratamiento térmico, presentando en este caso muy buenos resultados respecto a comportamiento amorfo del componente los pasos de presión y temperatura, tanto realizados sucesivamente como también combinados. Con polvos producidos de tal manera se obtiene un componente con proporción especialmente elevada de fase amorfa metálica. El componente generado de este modo y producido a partir de tal polvo tiene simultáneamente un grado elevado de partículas de polvo sinterizadas y una baja porosidad, preferentemente una porosidad de menos de 5 %.

35 En este caso es importante que el polvo amorfo no se caliente a la temperatura de cristalización o por encima de la misma en el procedimiento, ya que, en caso contrario, se produce cristalización y se pierde el carácter amorfo de la aleación. Por otra parte es necesario calentar el material al menos a la temperatura de transformación, es decir, a la temperatura a la que la fase amorfa de la aleación metálica pasa del intervalo plástico al estado rígido durante la refrigeración. No obstante, en este intervalo de temperaturas las partículas de polvo se pueden unir, pero sin cristalizar. La temperatura de transformación se puede denominar también temperatura de transición vítrea, y frecuentemente se denomina también de este modo.

45 No obstante, ya que técnicamente apenas es posible y desde el punto de vista económico no es razonable estar completamente exento de impurezas, así como también exento de oxígeno en especial, no se pueden evitar inclusiones microcristalinas. Proporciones de oxígeno reducidas, situadas en el intervalo de ppm de dos dígitos, provocan una correspondiente formación de óxido de los componentes de la aleación afines a oxígeno. Éstos están presentes entonces como pequeños gérmenes de cristalización y pueden conducir de este modo a pequeñas inclusiones de óxido con granos, que son identificables como pico en la micrografía con aumento de 1000 veces, o en un análisis por difracción de rayos X. También se pueden producir efectos similares mediante impurificaciones adicionales, o bien otras impurificaciones de los materiales de partida, así como elementos adicionales, como por ejemplo nitrógeno.

La duración del tratamiento térmico se ajusta principalmente al volumen del componente, y generalmente no será tan larga que cada germe de cristalización, por pequeño que sea, actúe como cristal de inoculación, y de este modo puedan crecer cristales, o bien la fase cristalina no deseada se extienda en el componente. En ensayos con aleaciones basadas en circonio se pudo mostrar que un tratamiento térmico en el intervalo de temperaturas según la invención, con una duración como máximo de 400 horas por 1 mm de sección transversal de componente, proporciona resultados especialmente buenos. También la fase de calefacción se debía efectuar lo más rápidamente posible, puesto que ya 50 Kelvin por debajo de la temperatura de transformación se produce en parte el crecimiento cristalino no deseado.

A continuación se explican otros ejemplos de realización de la invención por medio de un diagrama de flujo representado esquemáticamente, pero sin limitar en este caso la invención.



En el diagrama de flujo se denomina T la temperatura de trabajo, T_T la temperatura de transformación de la aleación metálica amorfa y T_K la temperatura de cristalización de la fase amorfa de la aleación metálica.

A partir de una aleación metálica, cuya composición es apropiada para la formación de una fase amorfa o está constituida ya por la fase amorfa, se genera un polvo metálico amorfo. A continuación se efectúa un fraccionamiento de polvo, en el que se eliminan corpúsculos de polvo demasiado pequeños y demasiado grandes, o bien partículas de polvo, en especial mediante tamizado y criba. El polvo se puede prensar entonces en un molde deseado con o sin entrada de temperatura. Si el polvo se prensa sin entrada de temperatura en el molde, a continuación se efectúa un tratamiento térmico, que se denomina sinterización en el ámbito de la presente invención, o bien provoca una sinterización. El tratamiento térmico durante el prensado o tras el prensado se efectúa durante un intervalo de tiempo como máximo de 900 segundos por 1 mm de sección transversal de componente, a una temperatura por encima de la temperatura de transformación T_T y por debajo de la temperatura de cristalización T_K de la fase amorfa de la aleación metálica empleada.

Siguen ejemplos de realización concretos, en los que se describen procedimientos según la invención, y en los que se efectúa una valoración de los resultados obtenidos de este modo.

Ejemplo 1:

Se fundió una aleación de 70,5 por ciento en peso de circonio (Haines & Maasen Metallhandels-gesellschaft mbH Bonn, Zr-201-circonio Crystalbar), 0,2 por ciento en peso de hafnio (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, barra de cristal de hafnio, chips molidos 99,7 %, número de artículo 10204), 23,9 por ciento en peso de cobre (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, placa de cobre, exenta de oxígeno, alta conductividad (OFCH) número de artículo 45210), 3,6 por ciento en peso de aluminio (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, lingote de aluminio 99,999 %, número de artículo 10571) y 1,8 por ciento en peso de niobio (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, lámina de niobio 99,97 %, número de artículo 00238), en una instalación de fusión por inducción (VSG, instalación de vacío, fusión y colada calentada por inducción, Nürmont, Freiberg) bajo 800 mbar de argón (Argon 6.0, Linde AG, Pullach), y se coló en una coquilla de cobre refrigerada con agua. A partir de la aleación generada de este modo se generó un polvo fino mediante pulverización de la fusión con argón, con un procedimiento como es conocido, por ejemplo, por el documento WO 99/30858 A1, en una instalación de atomización de fusión Nanoval (Nanoval GmbH & Co. KG, Berlín).

Mediante separación por medio de criba con un separador de alta precisión Condux CFS (Netsch-Feinmahltechnik GmbH Selb, Alemania) se separa el grano fino, de modo que menos de 0,1 % de partículas son menores que 5 μm , es decir, al menos 99,9 % de partículas presentan un diámetro o unas dimensiones de 5 μm o más, y por medio de tamizado mediante un tamiz de análisis con 125 μm de anchura de malla (Retsch GmbH, Haan, Alemania, número de artículo 60.131.000125) se eliminan todas las partículas de polvo que son mayores que 125 μm . El polvo generado de tal manera se analiza por medio de difracción de rayos X y presenta una proporción amorfa mayor que 95 %.

Se compactan respectivamente 5,0 gramos de esta fracción de polvo obtenida de tal manera en una prensa de laboratorio 54MP250D (msscientific Chromatographie-Handel GmbH, Berlín) con una herramienta de prensado (32 mm, P0764, msscientific Chromatographie-Handel GmbH, Berlín) y una fuerza de prensado de 15 toneladas. A continuación se compactan los comprimidos en una sinterización de vacío (horno de temperado en vacío a alta temperatura Gero LHTW 100-200/22, Neuhausen) a 410°C y una presión de aproximadamente 10^{-5} mbar durante 120 segundos. A continuación se compactan finalmente los comprimidos compactados mediante prensado isotáctico en

caliente bajo una presión de 200 megapascales (200 MPa) bajo argón altamente puro (Argon 6.0, Linde AG, Pullach) a una temperatura de 400°C durante 90 segundos.

5 Por medio de micrografías metalográficas se analizan quince componentes producidos de tal manera sobre la proporción de superficie amorfa en la estructura. En este caso se muestra que un promedio de 92 % de las superficies son amorfas.

Ejemplo 2:

10 Se fundió una aleación de 70,5 por ciento en peso de circonio (Haines & Maasen Metallhandelsgesellschaft mbH Bonn, Zr-201-circonio Crystalbar), 0,2 por ciento en peso de hafnio (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, barra de cristal de hafnio, chips molidos 99,7 %, número de artículo 10204), 23,9 por ciento en peso de cobre (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, placa de cobre, exenta de oxígeno, alta conductividad (OFCH) número de artículo 45210), 3,6 por ciento en peso de aluminio (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, lingote de aluminio 99,999 %, número de artículo 10571) y 1,8 por ciento en peso de niobio (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, lámina de niobio 99,97 %, número de artículo 00238), en una instalación de fusión por inducción (VSG, instalación de vacío, fusión y colada calentada por inducción, Nürmont, Freiberg) bajo 800 mbar de argón (Argon 6.0, Linde AG, Pullach), y se coló en una coquilla de cobre refrigerada con agua. A partir de la aleación generada de este modo se generó un polvo fino mediante pulverización de la fusión con argón, con un procedimiento como es conocido, por ejemplo, por el documento WO 99/30858 A1, en una instalación de atomización de fusión Nanoval (Nanoval GmbH & Co. KG, Berlín).

20 Mediante separación por medio de criba con un separador de alta precisión Condux CFS (Netsch-Feinmahltechnik GmbH Selb, Alemania) se separó el grano fino, de modo que menos de 0,1 % de partículas son menores que 5 µm, y por medio de tamizado mediante un tamiz de análisis con 125 µm de anchura de malla (Retsch GmbH, Haan, Alemania, número de artículo 60.131.000125) se eliminaron todas las partículas de polvo que son mayores que 125 µm. El polvo generado de tal manera se analizó por medio de difracción de rayos X y presenta una proporción amorfa mayor que 95 %.

25 Se sinterizaron respectivamente 15,0 gramos de esta fracción de polvo obtenida de tal manera mediante prensado en caliente con una presión de 200 megapascales (200 MPa) a una temperatura de 400°C durante 3 minutos.

Por medio de micrografías metalográficas se analizaron quince componentes producidos de tal manera sobre la proporción de superficie amorfa en la estructura. En este caso se muestra que un promedio de 85 % de las superficies son amorfas.

Ejemplo 3:

30 Se fundió una aleación de 70,6 por ciento en peso de circonio (Haines & Maasen Metallhandelsgesellschaft mbH Bonn, Zr-201-circonio Crystalbar), 23,9 por ciento en peso de cobre (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, placa de cobre, exenta de oxígeno, alta conductividad (OFCH) número de artículo 45210), 3,7 por ciento en peso de aluminio (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, lingote de aluminio 99,999 %, número de artículo 10571) y 1,8 por ciento en peso de niobio (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, lámina de niobio 99,97 %, número de artículo 00238), en una instalación de fusión por inducción (VSG, instalación de vacío, fusión y colada calentada por inducción, Nürmont, Freiberg) bajo 800 mbar de argón (Argon 6.0, Linde AG, Pullach), y se coló en una coquilla de cobre refrigerada con agua. A partir de la aleación generada de este modo se generó un polvo fino mediante pulverización de la fusión con argón, con un procedimiento como es conocido, por ejemplo, por el documento WO 99/30858 A1, en una instalación de atomización de fusión Nanoval (Nanoval GmbH & Co. KG, Berlín).

40 Mediante separación por medio de criba con un separador de alta precisión Condux CFS (Netsch-Feinmahltechnik GmbH Selb, Alemania) se separó el grano fino, de modo que menos de 0,1 % de partículas son menores que 5 µm, y por medio de tamizado mediante un tamiz de análisis con 125 µm de anchura de malla (Retsch GmbH, Haan, Alemania, número de artículo 60.131.000125) se eliminaron todas las partículas de polvo que son mayores que 125 µm. El polvo generado de tal manera se analizó por medio de difracción de rayos X y presenta una proporción amorfa mayor que 95 %.

45 Se sinterizaron respectivamente 15,0 gramos de esta fracción de polvo obtenida de tal manera mediante prensado en caliente con una presión de 200 megapascales (200 MPa) a una temperatura de 400°C durante 3 minutos.

50 Por medio de micrografías metalográficas se analizaron quince componentes producidos de tal manera sobre la proporción de superficie amorfa en la estructura. En este caso se muestra que un promedio de 87 % de las superficies son amorfas.

Ejemplo 4:

55 Se fundió una aleación de 70,6 por ciento en peso de circonio (Haines & Maasen Metallhandelsgesellschaft mbH Bonn, Zr-201-circonio Crystalbar), 23,9 por ciento en peso de cobre (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, placa de cobre, exenta de oxígeno, alta conductividad (OFCH) número de artículo 45210), 3,7 por ciento en peso de aluminio (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, lingote de aluminio 99,999 %, número de artículo 10571) y 1,8 por ciento en peso

5 de niobio (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, lámina de niobio 99,97 %, número de artículo 00238), en una instalación de fusión por inducción (VSG, instalación de vacío, fusión y colada calentada por inducción, Nürmont, Freiberg) bajo 800 mbar de argón (Argon 6.0, Linde AG, Pullach), y se coló en una coquilla de cobre refrigerada con agua. A partir de la aleación generada de este modo se generó un polvo fino mediante pulverización de la fusión con argón, con un procedimiento como es conocido, por ejemplo, por el documento WO 99/30858 A1, en una instalación de atomización de fusión Nanoval (Nanoval GmbH & Co. KG, Berlín).

10 Mediante separación por medio de criba con un separador de alta precisión Condux CFS (Netsch-Feinmahltechnik GmbH Selb, Alemania) se separó el grano fino, de modo que menos de 0,1 % de partículas son menores que 5 µm, y por medio de tamizado mediante un tamiz de análisis con 125 µm de anchura de malla (Retsch GmbH, Haan, Alemania, número de artículo 60.131.000125) se eliminaron todas las partículas de polvo que son mayores que 125 µm. El polvo generado de tal manera se analizó por medio de difracción de rayos X y presenta una proporción amorfa mayor que 95 %.

15 Se compactaron 50 gramos de esta fracción de polvo obtenida de tal manera en una prensa de laboratorio 54MP250D (msscientific Chromatographie-Handel GmbH, Berlín) con una herramienta de prensado (32 mm, P0764, msscientific Chromatographie-Handel GmbH, Berlín) y una fuerza de prensado máxima de 25 toneladas, y se sinterizó bajo argón altamente puro (Argon 6.0, Linde AG, Pullach) a una temperatura de 410°C durante 5 minutos.

El componente producido de este modo se analizó sobre la proporción de superficie amorfa en la estructura por medio de varias micrografías metalográficas. En este caso se muestra que un promedio de 90 % de las superficies son amorfas.

20 Métodos de ensayo y control

1) Método para la determinación del tamaño de partícula de polvos de aleación metálica:

Se determinó el tamaño de partícula de polvos inorgánicos mediante dispersión de luz láser con un Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., Gran Bretaña).

2) Método de ensayo para la determinación de la densidad:

25 Para la determinación de la densidad se puede generar un paralelepípedo de geometría exacta mediante pulido de las superficies, de modo que éste se puede medir exactamente con un micrómetro de exteriores (PR1367, Mitutoyo Messgeräte Leonberg GmbH, Leonberg). Ahora se determina el volumen matemáticamente y a continuación se determina el peso exacto en una balanza para análisis (balanzas para análisis XPE de Mettler-Toledo GmbH). Mediante formación de la proporción de peso ponderado y volumen calculado resulta la densidad.

30 La densidad teórica de una aleación amorfa corresponde a la densidad en el punto de fusión.

3) Método de ensayo para la determinación de la proporción de superficie amorfa en el componente:

35 A tal efecto se fabrican respectivamente quince secciones pulidas metalográficas en ajuste a la norma DIN EN ISO 1463, puliéndose con una lámina de SiC 1200 (Struers GmbH, Willich), así como a continuación los siguientes pasos de pulido con agente de pulido de diamante con 6 µm, 3 µm y 1 µm (Struers GmbH, Willich), y finalmente con las suspensiones de pulido con óxido quimiomecánicas OP-S (Struers GmbH, Willich). Las superficies pulidas generadas de este modo se analizaron bajo un microscopio óptico (Leica DM 4000 M, Leica DM 6000 M) con un aumento de 1000 sobre proporciones de superficie cristalinas en la micrografía. En este caso se efectúa una valoración de porcentaje de superficie de proporción cristalina respecto a superficie total de la sección pulida.

40 Las características de la invención dadas a conocer en la anterior descripción, así como en las reivindicaciones, el diagrama de flujo y los ejemplos de realización, tanto por separado como también en cualquier combinación, pueden ser esenciales para la consecución de la invención en sus diversas formas de realización.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un componente a partir de una aleación metálica al menos parcialmente amorfa, con las etapas:

5 proporcionar un polvo a partir de una aleación metálica al menos parcialmente amorfa, estando constituido el polvo por partículas de polvo esféricas, presentando las partículas de polvo esféricas una forma redondeada, al menos aproximadamente esférica, y teniendo éstas una proporción de sección transversal más larga respecto a sección transversal más corta como máximo de 2 a 1, y suponiéndose como diámetro la mayor sección transversal de partículas de polvo, y presentando las partículas de polvo un diámetro de menos de 125 μm , y presentando el polvo menos de 1 por ciento en peso de partículas con un diámetro menor que 5 μm , o tamizándose o tratándose el polvo mediante criba, de modo que presenta menos de 1 por ciento en peso de partículas con un diámetro menor que 5 μm ;

10 prensar el polvo en la forma deseada de componente a generar;

15 compactar y sinterizar el polvo mediante un tratamiento térmico del polvo durante el prensado o tras el prensado, a una temperatura que se sitúa entre la temperatura de transformación y la temperatura de cristalización de la fase amorfa de la aleación metálica, seleccionándose la duración del tratamiento térmico de modo que el componente esté sinterizado tras el tratamiento térmico, y presente una proporción amorfa de al menos 85 por ciento.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el tratamiento térmico se efectúa bajo vacío, compactándose preferentemente el polvo mediante un tratamiento térmico en un vacío de al menos 10^{-3} mbar.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el polvo se compacta mediante prensado isotáctico en caliente o prensado en caliente.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la duración del tratamiento térmico se selecciona de modo que el componente presente una proporción amorfa de al menos 90 por ciento, preferentemente de más de 95 por ciento, de modo especialmente preferente de más de 98 por ciento.

25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplea un polvo a partir de una aleación metálica amorfa con al menos 50 por ciento en peso de circonio.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se pone a disposición un polvo a partir de una aleación metálica amorfa constituida por

- a) 58 a 77 por ciento en peso de circonio,
- b) 0 a 3 por ciento en peso de hafnio,
- 30 c) 20 a 30 por ciento en peso de cobre,
- d) 2 a 6 por ciento en peso de aluminio, y
- e) 1 a 3 por ciento en peso de niobio.

35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo de aleación metálica amorfo esférico se produce mediante atomización de fusión, preferentemente mediante atomización de fusión en un gas noble, en especial en argón, de modo especialmente preferente mediante atomización de fusión en un gas noble de pureza 99,99 %, 99,999 %, o de una pureza superior.

40 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el tratamiento térmico del polvo se efectúa a una temperatura (T) entre la temperatura de transformación y una temperatura máxima, situándose la temperatura máxima en 30 % de la diferencia de temperatura entre la temperatura de transformación (T_T) y la temperatura de cristalización (T_K) de la fase amorfa de la aleación metálica por encima de la temperatura de transformación (T_T), situándose preferentemente la temperatura máxima en 20 % o 10 % de la diferencia de temperatura entre la temperatura de transformación (T_T) y la temperatura de cristalización (T_K) de la fase amorfa de la aleación metálica por encima de la temperatura de transformación (T_T).

45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la duración del tratamiento térmico se selecciona en función de la forma geométrica, en especial del grosor, del componente a generar, preferentemente en función del mayor diámetro relevante del componente a generar.

50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la duración del tratamiento térmico se efectúa en un intervalo de tiempo de 3 segundos por milímetro de grosor o del mayor diámetro relevante del componente a generar, hasta 900 segundos por milímetro de grosor o del mayor diámetro relevante del componente a generar, efectuándose preferentemente la duración del tratamiento térmico en un intervalo de tiempo

de 5 segundos por milímetro de grosor o del mayor diámetro relevante del componente a generar, hasta 600 segundos por milímetro de grosor o del mayor diámetro relevante del componente a generar.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las partículas de polvo se conforman plásticamente mediante el tratamiento térmico.

5 12. Componente a partir de un polvo de aleación metálica prensado, sinterizado, esférico, amorfo, presentando el componente una proporción amorfa de al menos 85 por ciento, y produciéndose éste con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.

10 13. Empleo de un componente según la reivindicación 12 para la producción de una rueda dentada, una rueda de fricción, un componente resistente al desgaste, una carcasa, una caja de reloj, una parte de un engranaje o un producto semiacabado.