

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 450**

51 Int. Cl.:

B22F 3/105 (2006.01)

C22C 45/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2009 PCT/SE2009/050980**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.03.2010 WO10027317**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2009 E 09811773 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 2326443**

54 Título: **Procedimiento de producción de objetos que contienen nano metal o metal compuesto**

30 Prioridad:

05.09.2008 SE 0801909

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

19.02.2020

73 Titular/es:

**EXMET AB (100.0%)
Norrängsvägen 69 B
14143 Huddinge, SE**

72 Inventor/es:

**SKOGLUND PETER y
LANGLET ABRHAM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 743 450 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 objetos que contienen nano metal o metal compuesto

La invención se refiere a un procedimiento de producción de cuerpos de metal de material tridimensional a granel que, en su totalidad o para partes seleccionadas, consiste en un material compuesto de partículas metálicas cristalinas o nanocristalinas en una matriz de metal amorfo.

Cuando se enfría un material metálico desde la masa fundida hasta la fase sólida, normalmente se obtiene una estructura policristalina. Aquí, la microestructura consiste en un gran número de granos diferentes donde los átomos de cada grano están dispuestos de acuerdo con algún tipo de patrón regular. Si los átomos en su lugar están completamente desordenados y no hay granos con los átomos colocados regularmente, se dice que el material es amorfo. Esto se puede lograr, por ejemplo, enfriando una masa fundida muy rápidamente de modo que no haya tiempo para que crezca ningún grano, o mediante una deformación mecánica muy extensa donde los granos se rompen.

A principios de los años sesenta, los primeros metales amorfos se produjeron pulverizando una capa delgada de masa fundida sobre una base conductora de calor. Esto dio lugar a velocidades de enfriamiento muy altas de 105-106 K/s y no hubo tiempo para que los granos crecieran, por lo que la estructura desordenada se mantuvo también en la fase sólida. Sin embargo, las aleaciones resultantes eran muy delgadas con un espesor de solo unas decenas de micrómetros y, por lo tanto, tenían intervalos de aplicación limitados.

El documento KR 2005/0080566 describe un procedimiento para fabricar un material compuesto de superficie amorfa sobre un material base utilizando un haz de electrones acelerado de alta energía. El procedimiento comprende aplicar un polvo y solvente de aleación amorfa al material base, presurizar y densificar la mezcla, luego disolver y coagular el polvo de aleación amorfa con el haz de electrones para producir el material compuesto de superficie amorfa.

Los metales a granel amorfos o los metales estructurales amorfos, es decir, los metales amorfos con dimensiones que permitan aplicaciones estructurales, no se produjeron hasta los años setenta a partir de aleaciones especialmente de materiales compuestos. Los metales a granel de estas aleaciones se produjeron al enfriarse a partir de la masa fundida a una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 1.000 K/s, pero contenían el paladio metálico costoso, lo que impidió mayores volúmenes de producción. A finales de los años ochenta, el profesor Inoue de la Universidad de Tohoku en Japón logró desarrollar varios sistemas de múltiples componentes que consistían en elementos metálicos ordinarios que resultaron en una estructura a granel amorfa cuando se enfriaban desde la masa fundida. En los años que siguieron, se han encontrado un gran número de diferentes sistemas de metales amorfos. En la literatura, estos a menudo se denominan "Vidrios Metálicos a Granel".

Los materiales completamente amorfos a menudo tienen una dureza muy alta, mientras que los materiales policristalinos son más dúctiles. En muchas situaciones, existe el deseo de combinar las propiedades de los materiales con la estructura amorfa y la estructura cristalina, respectivamente. En una estructura policristalina, el área entre los cristales y los límites de los granos puede considerarse desordenada o amorfa. Si aumenta el número de granos, es decir, disminuye el tamaño de los granos, también aumenta el grado de los límites de grano o material desordenado en la estructura. En un material nanocristalino, los granos son muy pequeños y el material puede considerarse como un material compuesto con muchos pequeños cristales en una matriz desordenada (amorfa).

Los materiales compuestos de metal cristalino en una matriz amorfa se han producido al someter aleaciones, que pueden formar metal amorfo por enfriamiento rápido, por enfriamiento a partir de masa fundida de acuerdo con una curva de tiempo-temperatura controlada de tal manera que se ha permitido un crecimiento de cristales antes de que el material se haya enfriado hasta tal punto que se haya detenido el crecimiento continuo de los cristales. El documento US 7 244 321 describe un procedimiento de este tipo, donde se ha añadido un elemento adicional al sistema de aleación para funcionar como un promotor de crecimiento para la cristalización. También se sabe que comienza a partir de un objeto de una aleación amorfa y se trata térmicamente el objeto de acuerdo con una curva controlada de tiempo-temperatura que causa un crecimiento de cristales en el material y luego, de nuevo, se enfría rápidamente el objeto. La producción de materiales compuestos de partículas nanocristalinas en una matriz amorfa se describe, por ejemplo, en un artículo de Inoue et al: "Synthesis of High Strength Bulk Nanocrystalline Alloys Containing Remaining Amorphous Phase", Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, Vol. 1, (1999), pp 1-8.

En la producción de cuerpos tridimensionales, por ejemplo, detalles de construcción que pueden tener un espesor considerable del material y una forma geométrica variable, no es posible lograr una velocidad de enfriamiento suficientemente bien definida en todas las partes del cuerpo con estos procedimientos conocidos. Debido al hecho de que el tamaño y la tasa de crecimiento de los cristales dependen de la temperatura y el período de tiempo durante el cual la temperatura en cuestión actúa sobre el material, estos procedimientos no proporcionarán un cuerpo con propiedades de material controladas.

Un objeto de la presente invención es lograr un procedimiento de producción, a partir de aleaciones metálicas, de cuerpos tridimensionales que consisten totalmente o parcialmente en un material compuesto de partículas metálicas

5 cristalinas o nanocristalinas en una matriz de metal amorfo, donde el problema mencionado anteriormente se reduce considerablemente. Un objeto adicional es proporcionar un procedimiento que permita la producción de cuerpos tridimensionales que, para las partes seleccionadas, consisten en un material compuesto de partículas metálicas cristalinas o nanocristalinas en una matriz amorfa. Un objeto adicional de la invención es lograr un procedimiento de producción de cuerpos tridimensionales que consistan en material de gradiente, es decir, la estructura del material con respecto al tamaño y la cantidad de las partículas metálicas cristalinas puede variar en diferentes partes del cuerpo, pero también, la composición química de la aleación utilizada puede variar entre diferentes partes del cuerpo.

Esto se logra mediante un procedimiento definido en las reivindicaciones adjuntas.

10 Se puede usar una técnica de conformación libre del tipo descrito en el documento WO 2008/039134 en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención, pero con la diferencia de que el proceso se controla para lograr un contenido deseado de metal compuesto en el cuerpo producido. Una capa de polvo metálico se aplica sobre una base conductora de calor y las áreas limitadas de la capa se funden sucesivamente por medio de una pistola de radiación y se enfrían para que el área pueda solidificarse en metal amorfo. De acuerdo con la invención, la pistola de radiación se regula en relación con la fusión de una o varias áreas de la capa de tal manera que el área fundida se enfríe de acuerdo con una curva de tiempo-temperatura estipulada con el fin de formar un material compuesto de partículas metálicas cristalinas o nanocristalinas en una matriz de metal amorfo. El procedimiento se repite hasta que se forma una capa continua que contiene metal compuesto en una medida deseada. Se aplica una nueva capa de polvo y el procedimiento se repite, donde la nueva capa se fusiona con la capa subyacente para la construcción sucesiva del cuerpo tridimensional.

15 De acuerdo con un procedimiento alternativo, la capa de polvo metálico se funde área por área por medio de la pistola de radiación y el área se enfría rápidamente para que se solidifique en metal amorfo, es decir, al comienzo se procede de la misma manera que se describe en el documento WO 2008/039134. Un área limitada del metal amorfo formado se recalienta por medio de la pistola de radiación a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea (T_g) del material y la pistola de radiación se regula de tal manera que el área limitada se trata térmicamente de acuerdo con una curva de tiempo-temperatura estipulada con el fin de transformar el metal amorfo en un material compuesto de partículas metálicas cristalinas o nanocristalinas en una matriz de metal amorfo. El tratamiento térmico se repite sucesivamente en nuevas áreas limitadas hasta que el metal compuesto se forme en la medida deseada en la capa en cuestión. Luego se aplica una nueva capa de polvo y se repite el procedimiento, donde la nueva capa se fusiona con la capa subyacente para la construcción sucesiva del cuerpo tridimensional.

20 Se establece una curva de tiempo-temperatura adecuada por medio de diagramas TTT (Transformación de la Temperatura en el Tiempo) y diagramas de CCT (Transformación de Enfriamiento Continuo). Los diagramas comprenden una curva de cristalización, llamada nariz, que muestra la temperatura y el tiempo en que comienza la cristalización en la aleación amorfa en estado sobreenfriado. Estos diagramas se explican con más detalle a continuación en relación con la Figura 1. Con el fin de formar una aleación completamente amorfa, la curva de enfriamiento puede no cruzar la curva de cristalización. Esto se aplica de manera correspondiente en relación con la soldadura de aleaciones amorfas. Ejemplos de ciclos de tiempo-temperatura que pueden resultar en la cristalización se dan, por ejemplo, en el artículo Y. Yokoyama et al: "Electron-beam welding of Zr50Cu30Ni10Al10 bulk glassy alloys", Materials Science and Engineering A 375-377 (2004) 422-426. También se pueden encontrar discusiones sobre los ciclos de tiempo-temperatura para la formación de estructuras amorfas o cristalinas en Y. Kawamura: "Liquid phase and supercooled liquid phase welding of bulk metallic glasses", Materials Science and Engineering A375-377 (2004) 112-119.

25 La pistola de radiación se controla de manera que los contornos de la capa continua de metal compuesto que se forma se correspondan con una sección transversal a través del cuerpo tridimensional. El cuerpo se construye capa por capa de acuerdo con las secciones transversales apiladas.

30 En lugar de colar y fundir todo el material al mismo tiempo, se funden a la vez pequeñas áreas limitadas de la capa de polvo. Esto puede ocurrir continuamente moviendo la viga con una cierta velocidad o de manera intermitente al fundir las áreas con forma de punto y luego girar la viga y mover la viga a otra área de la capa de polvo. Un pequeño volumen de aleación fundida es fácil de enfriar y se puede lograr el curso deseado de tiempo-temperatura para todo el volumen fundido. El tamaño del área limitada y el espesor de la capa de polvo pueden variar según la velocidad de enfriamiento crítica para la aleación en cuestión. Típicamente, el área 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.

35 La pistola de radiación se regula cambiando la potencia del haz y/o cambiando el tiempo de permanencia del haz en cada punto. En relación con la fusión continua, el tiempo de permanencia en cada punto viene dado por la velocidad de movimiento del haz. Además, el enfoque del haz se puede cambiar, es decir, el tamaño del punto o el ancho de la tira que se está fundiendo. Una alta potencia del haz así como un largo tiempo de permanencia/baja velocidad de movimiento para el haz dará una velocidad de enfriamiento más baja, es decir, el grado de cristalinidad puede aumentar. Al regular el haz de esta manera, se pueden producir áreas que sean completamente amorfas, completamente cristalinas/nanocristalinas o que tengan una mezcla de estas estructuras para cada capa de polvo.

Se pueden producir cuerpos tridimensionales de material de gradiente mediante el procedimiento. Se pueden hacer diferentes partes del cuerpo completamente amorfas, completamente nanocristalinas, completamente cristalinas o consistir en compuestos de estas estructuras. También la composición química se puede variar dentro del cuerpo variando la composición de las capas de polvo agregadas. Se sabe previamente que los materiales amorfos con diferente composición química pueden soldarse entre sí mediante soldadura por haz de electrones y que una estructura amorfa puede soldarse entre sí con una estructura cristalina. Véase, por ejemplo, S. Kagao et al: "Electron beam welding of Zr-based bulk metallic glasses", Materials Science Engineering A 375-377 (2004) 312-316 y Y. Kawamura et al: Materials Transactions, Vol 42, No. 12, (2001) pp 2649-2651.

El documento WO 2004/056509 divulga un procedimiento para evitar tensiones en el material al fundir polvo metálico de acuerdo con la técnica de conformación libre, al no barrer la pistola de radiación sobre la capa de polvo en líneas regulares de un lado a otro, sino que primero se funden las áreas seleccionadas de la capa de polvo de acuerdo con un esquema operativo y la conexión de estas áreas. Una técnica similar a la del documento WO 2004/056509 es particularmente adecuada para uso en la presente invención cuando se usan aleaciones amorfas con altas demandas con respecto a la velocidad de enfriamiento. Entonces será más fácil controlar el curso de tiempo-temperatura en el área fundida y expulsar el calor a través de la superficie de trabajo antes de que sea el momento de fundir un área limitada adyacente.

La base conductora de calor puede consistir en una superficie de trabajo, pero también puede ser un cuerpo de metal amorfo, cristalino o nanocristalino que forma parte del cuerpo tridimensional completo y al cual se agrega metal compuesto de acuerdo con el procedimiento.

El enfriamiento del área limitada fundida puede tener lugar mediante la conducción de calor a través de la base conductora de calor, así como haciendo que un gas, por ejemplo, el helio, fluya contra el área fundida. La base conductora del calor, por ejemplo, una superficie de trabajo consiste en un material con alta conductividad térmica y tiene una masa suficiente para servir como un disipador de calor efectivo que absorbe rápidamente el calor de las áreas fundidas. La superficie de trabajo puede consistir, por ejemplo, en una placa gruesa de metal conductor del calor, por ejemplo, cobre, aluminio o hierro, o una cerámica con alta conductividad térmica, por ejemplo nitruro de boro. La base conductora del calor se enfría preferiblemente mediante un refrigerante, por ejemplo, agua. La superficie de trabajo puede estar provista, por ejemplo, de conductos de refrigeración, a través de los cuales pasa el refrigerante, de manera que el calor absorbido en el disipador de calor/superficie de trabajo se aleje continuamente. Cuando se agrega una nueva parte de metal compuesto a un cuerpo metálico existente, el cuerpo puede rodearse con bobinas de refrigeración e incrustarse en un polvo con una alta conductividad térmica.

El polvo metálico distribuido en el área de trabajo puede ser un polvo amorfo o un polvo cristalino de una aleación que forma un metal nanocristalino o amorfo en relación con un enfriamiento controlado rápido. Ejemplos de sistemas de aleaciones que se pueden usar son aleaciones con base en titanio, con base en circonio y con base en cobre. Otros ejemplos son las aleaciones con base en hierro y con base en aluminio ejemplificadas en Leslie K. Kohler et al: "Spray Forming Iron Based Amorphous Metals", Documento NSWCCD-61-TR-2003/09 de Naval Surface Warfare Center y en S.J. Spoon et al: "Glass formability of ferrous- and aluminium-based structural metallic alloys", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol 317, No. 1, Marzo 2003, pp. 1-9.. Algunos ejemplos de aleaciones que pueden formar metales amorfos cuando se enfrían rápidamente son:

Ni-Nb-Sn
 40 Co-Fe-Ta-B
 Ca-Mg-Ag-Cu
 Co-Fe-b-Si-Nb
 Fe-Ga-(Cr,Mo)-(P,C,B)
 Ti-Ni-Cu-Sn
 45 Fe-Co-Ln-B
 Co-(Al,Ga)-(P,B,Si)
 Fe-B-Si-Nb
 Ni-(Nb,Ta)-Zr-Ti
 Ni-Zr-Ti-Sn-Si
 50 Fe-Ga-(P,B)
 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,Pb)-Al-TM

5 Zr-Ti-TM-Be

Ti-Zr-TM

Zr-Al-TM

Mg-Ln-M

TM = metal de transición

10 M = metal

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

La pistola de radiación puede ser un láser de alta potencia, por ejemplo, un láser YAG o un haz de electrones.

15 Una realización de la invención se describirá a continuación con mayor detalle con referencia a las figuras adjuntas. Los componentes equivalentes en las Figuras han recibido los mismos signos de referencia.

La Figura 1 muestra esquemáticamente un diagrama TTT para una aleación amorfa.

La Figura 2 es una sección esquemática a través de un dispositivo que se puede usar para producir objetos de metal compuesto de acuerdo con el procedimiento de la invención.

20 La Figura 3 es una sección esquemática a través de un dispositivo para agregar metal compuesto a un cuerpo de acuerdo con el procedimiento de la invención.

La Figura 1 muestra lo principal para un diagrama TTT o un diagrama CCT para una aleación contemplada que puede formar un metal amorfo cuando se enfría rápidamente. Los diagramas de este tipo se pueden usar como base para determinar curvas de tiempo-temperatura adecuadas de acuerdo con la invención. Tg designa la temperatura de transición vítrea de la aleación y Tm la temperatura de fusión de la misma. Las curvas designadas K1 y K2 indican cristalización incipiente y cristalinidad completa, respectivamente. En el área de temperatura Tg-Tm y el área de tiempo a la izquierda de la nariz de la curva K1 de cristalización, la aleación puede existir en estado sobreenfriado, que se utiliza con el fin de hacer un metal amorfo. TT1 y TT2 designan curvas de tiempo-temperatura (curvas de enfriamiento) cuando se enfrían a partir de la masa fundida. TT3 designa una curva de temperatura en el tiempo cuando se trata térmicamente una aleación amorfa con el fin de lograr una cristalización parcial. Un diagrama TTT muestra la curva de cristalización cuando se produce la cristalización, ya que la aleación se mantiene a una temperatura constante por encima de Tg. Un diagrama CCT muestra la curva de cristalización cuando se produce la cristalización cuando se enfría a partir de la masa fundida. Al enfriarse a partir de la masa fundida, la curva de cristalización tendrá un aspecto algo diferente. Entre otras cosas, la curva generalmente se desplaza hacia tiempos mayores y temperaturas más altas en comparación con el grado de transformación correspondiente en un diagrama TTT. La posición de la curva de cristalización también puede verse afectada por las propiedades de nucleación modificadas. Para aleaciones que tienen menores demandas con respecto a la velocidad de enfriamiento, la curva de cristalización se desplaza más hacia la derecha a lo largo de la escala de tiempo en los diagramas. TT1 y TT2 designan las curvas tiempo-temperatura contempladas cuando se enfrían a partir de la masa fundida. La cristalización se produce cuando la curva tiempo-temperatura cruza la curva K1 de cristalización. En el ejemplo ilustrado, TT1 daría como resultado una estructura amorfa para la aleación, mientras que TT2 daría una estructura completamente cristalina. Se puede lograr una estructura parcialmente cristalina (metal compuesto) cuando la curva de tiempo-temperatura se ejecuta de tal manera que el curso no da tiempo a que todo el cuerpo sea cristalino, es decir, el curso cruza la curva K1 pero no la curva K2. TT3 muestra una curva de tiempo-temperatura contemplada cuando se trata térmicamente una aleación amorfa con el fin de lograr una cristalización parcial.

45 El hecho de que se formen o no partículas nanocristalinas o cristalinas en la matriz amorfa en relación con el tratamiento depende, entre otras cosas, de cómo se cristaliza el material en cuestión. En general, la cristalización se puede dividir en una fase de nucleación y una fase de crecimiento de cristales. La formación de una estructura nanocristalina se promueve si la rata de nucleación es alta al mismo tiempo que la rata de crecimiento de los cristales formados es baja. Para los metales amorfos, la rata de nucleación, así como la rata de crecimiento de los cristales, dependen en gran medida de la temperatura y la composición. El crecimiento del cristal es el mayor cerca a la temperatura de fusión cuando la difusión del material al cristal es alta. Sin embargo, la fuerza impulsora para la nucleación es la más grande a una temperatura considerablemente más baja. Con el fin de obtener un material

compuesto con partículas nanocristalinas en una matriz amorfa, la temperatura del tratamiento térmico o la curva de enfriamiento deben elegirse de modo que el cociente entre la rata de nucleación y la rata de crecimiento del cristal sea lo más grande posible durante la mayor parte del lapso.

5 La Figura 2 ilustra un dispositivo que comprende una mesa 1 de trabajo, que es ajustable verticalmente y está dispuesta en una caja o armazón 2. El ajuste vertical de la mesa 1 de trabajo puede realizarse de muchas maneras diferentes y consiste en un tornillo 8 y una tuerca 9 en la realización ilustrada. Un dispensador 3 de polvo es movable hacia atrás y hacia adelante a través de la superficie de trabajo para aplicar las capas 4 de polvo. Además, el dispositivo comprende una pistola 5 de radiación en forma de un láser 5a o un haz 5b de electrones y medios 6 de control asociados para dirigir el haz de láser/haz de electrones a las posiciones seleccionadas en la capa de polvo.
10 Un ordenador de control (no mostrado) regula la superficie de trabajo, el dispensador de polvo, la pistola de radiación y sus medios de control. El ordenador de control también contiene información sobre la forma del cuerpo tridimensional que se va a producir (dibujo en 3D) y, por lo tanto, los contornos de la sección transversal representada por cada capa de polvo. Todo el dispositivo o partes del mismo están encerradas en una carcasa 7 para que una atmósfera inerte, o vacío en caso de fusión con haz de electrones, pueda mantenerse durante el proceso de fusión.
15

La mesa 1 de trabajo puede consistir, por ejemplo, en una placa gruesa de un material con alta conductividad térmica, como se mencionó anteriormente. Los conductos 10 de enfriamiento están dispuestos en la superficie de trabajo para que puedan pasar por un refrigerante. Las conexiones 11 están dispuestas para el suministro y la descarga del refrigerante. El refrigerante puede ser, por ejemplo, agua.

20 En la realización ilustrada, el dispensador 3 de polvo es un recipiente en forma de embudo que se puede deslizar sobre guías 12 a través de la superficie de trabajo. El polvo se dispensa desde el borde inferior del contenedor mientras pasa sobre la superficie de trabajo, y un raspador u otro dispositivo de nivelación (no mostrado) distribuye el polvo uniformemente sobre el área de trabajo.

25 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 de la misma manera que se muestra en el documento US 4 863 538. La pistola 5 de radiación también puede consistir en un haz 5b de electrones de la misma manera que se muestra en el documento WO 2004/056509, en cuyo caso los medios de control 6 consisten en desviar las bobinas.

30 La carcasa 7 se utiliza para encerrar las partes del aparato que se someten al vacío cuando la fusión se realiza mediante un haz de electrones, o las partes del aparato que se someten a una atmósfera de gas inerte, por ejemplo argón, en conexión con fundición láser.

El procedimiento de acuerdo con la invención se ejemplificará a continuación con el uso de un dispositivo como se describe anteriormente. El procedimiento se ejemplifica con el uso de un láser, pero un haz de electrones se puede usar de manera correspondiente.

35 Una capa 4 delgada de polvo se extiende sobre la mesa 1 de trabajo por medio del dispensador 3 de polvo. El ordenador de control dirige, por medio de los medios 6 de control, el láser a un área limitada (punto) seleccionada en la capa que está por ser fundida. Un pulso láser se activa y funde el área limitada. Preferiblemente, todo el espesor de la capa de polvo se funde en el área limitada para fusionarse con la mesa 1 de trabajo. La transferencia de calor a la superficie de trabajo enfriada será, por lo tanto, óptima.

40 La potencia del haz y/o el tiempo de permanencia del haz en el área limitada se regulan con el fin de lograr la velocidad de enfriamiento deseada y, por lo tanto, una curva de tiempo-temperatura deseada. En relación con la fusión continua de una cuerda, el tiempo de permanencia viene dado por la velocidad de movimiento del haz.

45 Posteriormente, el ordenador de control dirige el láser a otra área limitada y se repite el proceso de fusión. La pistola de radiación está regulada a otros valores para la potencia y/o el tiempo de permanencia si se desean lograr otras propiedades del material en la nueva área limitada de la capa de polvo. Este procedimiento se repite hasta que las áreas limitadas se hayan fusionado en una capa continua.

50 De acuerdo con un procedimiento alternativo, al principio se produce una capa completamente amorfa utilizando una velocidad de enfriamiento que proporciona una fase amorfa. En consecuencia, se procede inicialmente de la misma manera que en el documento WO 2008/039134. Luego, la pistola de radiación se dirige nuevamente sobre la capa amorfa producida y se calienta un área limitada a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea T_g de la aleación. La potencia y el tiempo de permanencia del haz se regulan de modo que el área se trate térmicamente de acuerdo con una curva de tiempo-temperatura seleccionada para transformar el material amorfo en un material compuesto de partículas metálicas cristalinas o nanocristalinas en una matriz amorfa. El procedimiento se repite en todas las áreas de la capa donde se va a transformar la estructura amorfa y a la capa se le otorgan las propiedades de material deseadas en las partes seleccionadas.

55 Posteriormente, se baja la mesa 1 de trabajo, se aplica una nueva capa 4 de polvo fino por medio del dispensador 3 de polvo y se funden nuevas áreas limitadas con pulsos de láser, por lo que el área se fusiona con la capa subyacente. De esta manera, el cuerpo tridimensional se construye capa por capa, fundiéndose cada capa de

5 acuerdo con los contornos correspondientes a la sección transversal en cuestión del cuerpo tridimensional. Con el cuerpo fusionado a la superficie de trabajo, el cuerpo debe estar suelto cuando se complete. Las primeras capas producidas son, por lo tanto, un exceso de material y no necesitan constituir una sección transversal real del cuerpo completado, sino que pueden formarse más libremente para garantizar una buena transferencia de calor a la superficie de trabajo.

10 El cuerpo tridimensional completado puede, por consiguiente, tener diferentes estructuras en diferentes partes del cuerpo y consistir en partes amorfas y cristalinas y materiales compuestos de partículas metálicas cristalinas o nanocristalinas en una matriz amorfa. La composición química del cuerpo también puede variar a lo largo del cuerpo utilizando diferentes polvos para diferentes capas. Se pueden estratificar diferentes polvos y composiciones en polvo en el dispensador 3 de polvo antes de que comience la producción.

En el caso normal, el refrigerante pasa a través de los conductos 10 de enfriamiento en la superficie de trabajo y elimina continuamente el calor que se absorbe en el disipador de calor. En algunos casos, la función de la superficie de trabajo como un disipador de calor puede ser suficiente para enfriar rápidamente la masa fundida en nanometal o metal amorfo sin que la superficie sea recorrida por un refrigerante.

15 La Figura 3 ilustra esquemáticamente cómo se puede añadir metal compuesto a un cuerpo 13 de metal amorfo o cristalino. El cuerpo 13 se coloca en la mesa 1 de trabajo y se incrusta en un polvo 14 con alta conductividad térmica. Además, el cuerpo está rodeado por bobinas 15 de enfriamiento que pasan por un refrigerante. En consecuencia, la mesa 1 de trabajo, así como el cuerpo 13, pueden enfriarse mediante un refrigerante. El procedimiento es sustancialmente el mismo que el descrito anteriormente. Una capa 4 de polvo metálico se aplica sobre el cuerpo 13 y la capa se fusiona sucesivamente con el área del cuerpo por área mientras se enfría. En este caso, también la primera capa corresponde a una sección transversal del cuerpo completado.

Ejemplo 1.

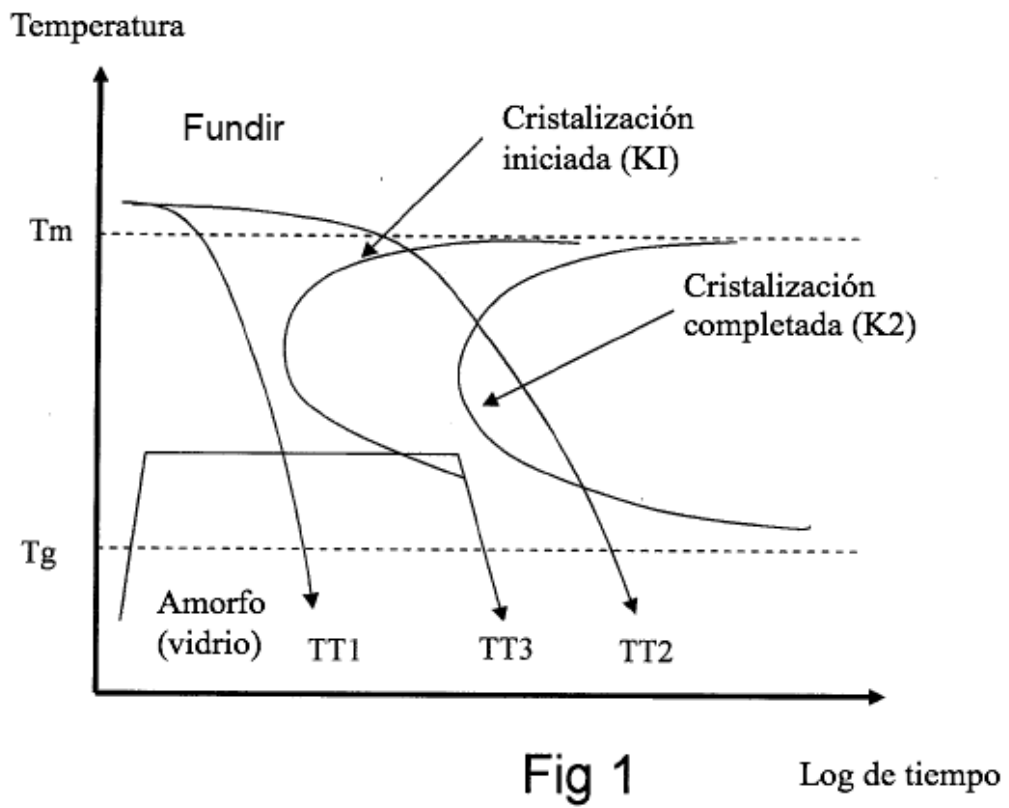
25 Se unió una placa circular con un diámetro de 20 mm y un espesor de 2 mm de la aleación $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ a una placa de metal mucho más grande para garantizar una buena transferencia de calor entre las placas. Las placas se colocaron al vacío y una capa delgada de $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ se extendió sobre la placa de circulación. El material se fundió entonces con un haz de electrones. El haz se enfocó y el voltaje de aceleración fue de 60 kV. La velocidad de movimiento y la potencia (intensidad de corriente) del haz se variaron durante la fusión, es decir, se crearon diferentes ciclos de tiempo-temperatura para el enfriamiento de la masa fundida. Se suministró una nueva capa fina de polvo y se repitió el proceso para que la capa de polvo se fusionara con la capa subyacente. Después del ensayo, se pudo establecer por medio de una DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial) y difracción de rayos X que

30 el material no solo contenía estructuras amorfas sino también estructuras cristalinas y mezclas de los dos, y que también se obtuvieron los gradientes con respecto a la composición química.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de cuerpos de material a granel tridimensional que en su totalidad o para partes seleccionadas consisten en un material compuesto de partículas metálicas cristalinas o nanocristalinas en una matriz de metal amorfo, comprendiendo el procedimiento la aplicación de una capa (4) de polvo metálico sobre una base (1, 13) conductora de calor, fusión sucesiva de áreas limitadas de la capa por medio de una pistola (5) de radiación y enfriamiento de las áreas fundidas para que puedan solidificarse en un metal amorfo, **caracterizado porque** la pistola de radiación, en relación con la fusión de una o varias áreas limitadas de la capa, se regula de manera que el área fundida se enfríe de acuerdo con una curva de tiempo-temperatura estipulada con el fin de formar un material compuesto de partículas metálicas cristalinas o nanocristalinas en una matriz de metal amorfo; porque el procedimiento se repite hasta que se forme una capa continua, que contiene metal compuesto en la medida deseada; y porque se aplica una nueva capa (4) de polvo y se repite el procedimiento, fusionándose la nueva capa con la capa subyacente para la construcción sucesiva del cuerpo de material a granel tridimensional.
2. Un procedimiento de producción de cuerpos tridimensionales que en su totalidad o para partes seleccionadas consisten en un material compuesto de partículas metálicas cristalinas o nanocristalinas en una matriz de metal amorfo, comprendiendo donde el procedimiento la aplicación de una capa (4) de polvo metálico sobre una base (1, 13) conductora de calor, fusión sucesiva de la capa de polvo metálico por medio de una pistola (5) de radiación y enfriamiento para que se solidifique en metal amorfo, **caracterizado porque** un área limitada del metal amorfo formado se recalienta por medio de la pistola de radiación a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea (Tg) del material y porque la pistola de radiación se regula de manera que el área limitada se trate con calor de acuerdo con una curva de tiempo-temperatura estipulada con el fin transferir el metal amorfo a un compuesto de partículas metálicas cristalinas o nanocristalinas en una matriz de metal amorfo;
- porque el tratamiento térmico se repite sucesivamente en nuevas áreas limitadas hasta que el metal compuesto se forme en la medida deseada en la capa en cuestión; y porque se aplica una nueva capa (4) de polvo y se repite el procedimiento, fusionándose la nueva capa con la capa subyacente para la construcción sucesiva del cuerpo tridimensional.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la pistola de radiación se regula variando la potencia y/o el tiempo de permanencia en cada punto de la capa.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** se usa un polvo con una composición diferente que en las otras capas en una o varias capas (4) de polvo.
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la base conductora de calor es un cuerpo (13) de metal amorfo, metal cristalino o metal compuesto, que forma parte del cuerpo tridimensional completado y al cual se le agrega parte del metal compuesto.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la base conductora de calor es una mesa (1) de trabajo.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **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 el enfriamiento rápido del área fundida en la capa de polvo.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la base (1, 13) conductora de calor se enfría con un refrigerante.

40



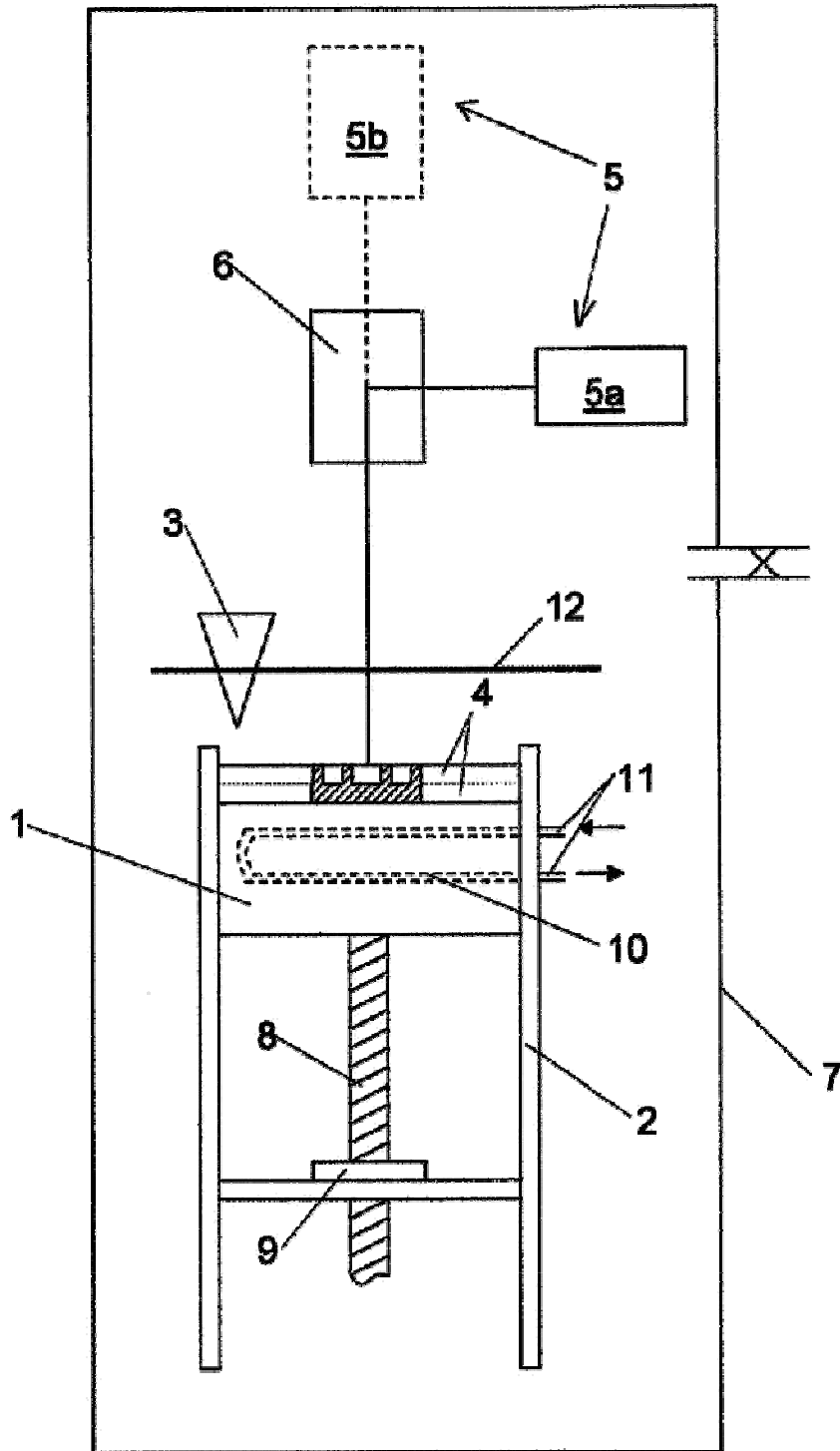


Fig 2

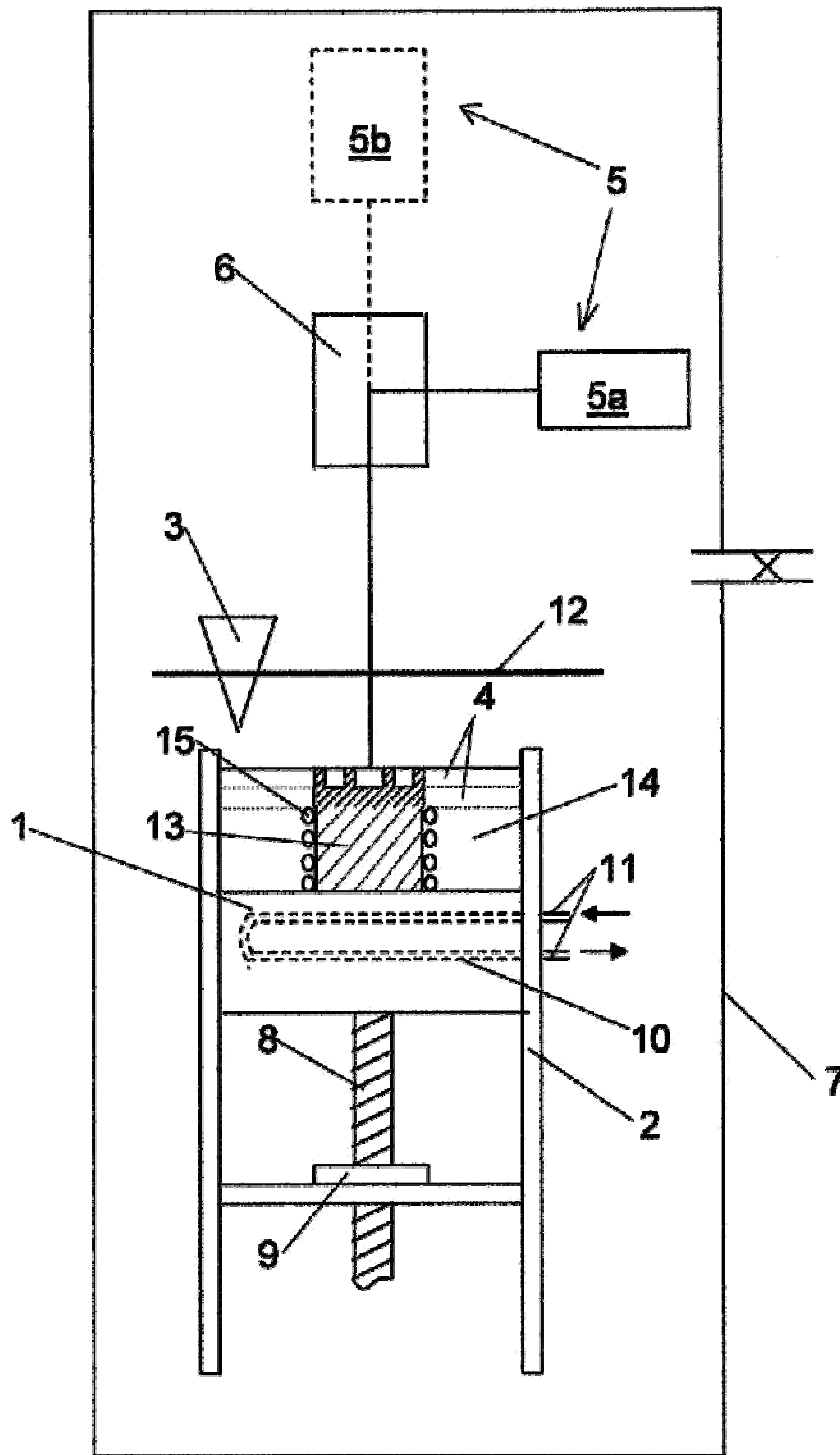


Fig 3