

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 391**

51 Int. Cl.:

**C23C 10/48** (2006.01)

**C23C 10/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2013 PCT/FR2013/000081**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13150189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2013 E 13719581 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2834388**

54 Título: **Procedimiento de obtención de un recubrimiento de aluminio de níquel sobre un sustrato metálico y pieza provista de tal revestimiento**

30 Prioridad:

**02.04.2012 FR 1200978**

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

**25.08.2020**

73 Titular/es:

**OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE RECHERCHES AÉROSPATIALES (ONERA) (100.0%)**

**Chemin de la Hunière  
91120 Palaiseau, FR**

72 Inventor/es:

**BILHE PASCAL;  
BACOS MARIE-PIERRE y  
JOSSO PIERRE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 780 391 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 obtención de un recubrimiento de aluminuro de níquel sobre un sustrato metálico y pieza provista de tal revestimiento

5 La invención se refiere a un proceso de obtención de un recubrimiento de aluminuro de níquel en un sustrato metálico, así como una pieza provista de dicho recubrimiento.

10 La fuerza mecánica y la resistencia a la oxidación de los materiales utilizados en las turbinas de los motores aeronáuticos limitan el rendimiento de estos. Estudios prospectivos recientes muestran que, en el caso de los álabes de turbina, cuya temperatura de pared alcanza actualmente 1050 - 1100 °C, la optimización de las composiciones de las aleaciones metálicas utilizadas ("superaleaciones" a base de níquel) y de los procesos de fabricación, la mejora de los circuitos internos de refrigeración de las piezas y el uso de revestimientos de aislamiento térmico no permitirán alcanzar las temperaturas de pared previstas de alrededor de 1300°C. Una de las formas previstas para funcionar a esas temperaturas es el uso de materiales compuestos formados de dos fases altamente refractarias, una metálica M (en la cual M es una base NB aleada con numerosos elementos como Si, Ti, Cr, Hf, Al, etc..) que dan al material la suficiente dureza a temperatura ambiente, y la otra intermetálica  $M_5Si_3$  que aporta la resistencia y la resistencia al deslizamiento deseadas a alta temperatura. Estos materiales se denominarán en adelante "materiales del tipo Nb-Si" o "aleaciones del tipo Nb-Si".

15 Sin embargo, un obstáculo para su desarrollo es su baja resistencia a la oxidación a alta temperatura, a pesar del gran número de elementos "favorables" añadidos a su composición inicial (Si, Cr, B y Al). Cuando dicho material se somete a las condiciones de funcionamiento de las turbinas de gas, se destruye por oxidación en el curso de unos minutos a diez horas aproximadamente, según el grado utilizado.

20 En general, el oxígeno entra en la fase metálica para oxidarla primero, dejando la fase intermetálica  $M_5Si_3$  prácticamente intacta. Parece que las interfaces y los límites de los granos ayudan a la difusión del oxígeno.

25 Otro problema es que, a bajas temperaturas, típicamente entre 500 y 900°C, este tipo de material es incapaz de desarrollar una capa protectora de óxido rápidamente debido a una cinética de difusión muy baja. Esto resulta en una rápida penetración de oxígeno en el núcleo del material, haciéndolo quebradizo. Este tipo de oxidación se llama el efecto plaga.

Las principales soluciones desarrolladas para proteger estos materiales del tipo Nb-Si son los procesos de recubrimiento por difusión mediante cementación en paquete, silicificación, cromización o aluminización de recubrimientos o diversos acoplados.

30 Según Guo, X.P., Zhao, L.X., Guan, P., Kusabiraki, K. 2007 *Materials Science Forum* 561-565 (PART 1), págs. 371-374, es posible proteger este tipo de material con un paquete de silicio cementado, pero con un activador halogenado. Xiaoxia Li y Chingen Zhou, 2007 *Materials Science Forum* 546-549 (PARTE 3), págs. 1721-1724, aplicaron el siliciamiento de cementación de paquetes activados por activadores halógenos a una aleación de siliciuro de niobio recubierta con un MCrAlY depositada por plasma en aire pulverizado, aunque el recubrimiento obtenido únicamente por siliciamiento insuficientemente protector.

35 Chen et al, en *Intermetallics*, 15 (2007) 805-809, también proponen proteger un material del tipo Nb-Si con un revestimiento de silicio que también incluye el cromo. El cromo se deposita por medio de la cementación en paquete a partir de polvo de cromo y un activador halogenado. El silicio se deposita ya sea por cementación en paquete de polvos de silicio y un activador halogenado o por sales fundidas.

40 Nuevamente mediante procesos de paquete de cementación con activador halogenado, Tian et al proponen un revestimiento a base de silicio que comprende ya sea aluminio (*Surface and Coating Technology*, 203 (2009) 1161-1166) o itrio (*Surface and Coating Technology*, 204 (2009) 313-318).

45 El principal problema de todas estas técnicas publicadas en la literatura abierta es el uso de activadores halogenados que, junto con los componentes de silicio de niobio, forman gases halogenados altamente reactivos que degradan localmente la microestructura. Por lo tanto, es necesario desarrollar una técnica que permita crear un revestimiento de difusión sin utilizar gases halogenados.

50 En la publicación FR 2965568 se describe un proceso de formación de un revestimiento protector contra la oxidación a alta temperatura en la superficie de un material compuesto refractario a base de silicio y niobio, en el cual un gas reactivo no halogenado que contiene silicio y oxígeno reacciona con el cromo presente en la superficie que se desea proteger para formar un revestimiento compuesto de dos fases, en la que una primera fase es una fase de óxido de silice con características viscoplásticas, y una segunda fase a base de silicio, cromo y oxígeno, y en la cual dichas primera y segunda fase se unen a alta temperatura, o que permite formar así una capa protectora en la cual la segunda fase sirve de depósito para reformar, en uso, la primera fase por reacción con un gas oxidante.

55 La desventaja de este tipo de procesos, esté el gas reactivo halogenado o no, es la necesidad de utilizar energía, ya que estos tratamientos se llevan a cabo en un horno de alta temperatura. Otra desventaja de los revestimientos a

base de silicio y cromo es su sensibilidad al vapor de agua. En cuanto al recubrimiento de NiAl obtenido por las técnicas mencionadas, debido a la diferencia de los coeficientes de dilatación entre  $\beta$ -NiAl ( $15 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) y el material Nb-Si ( $10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ), el recubrimiento se agrieta durante el uso.

5 En otro ámbito se ha comprobado que, debido a la gran disparidad química, es imposible obtener, mediante las técnicas actuales de revestimiento por difusión (cementación en paquete o depósito químico de vapor), un revestimiento homogéneo de aluminuro de níquel sobre un conjunto de materiales, ya sea que estos materiales, homogéneos o heterogéneos, estén soldados o simplemente atornillados o remachados. Por ejemplo, actualmente es imposible revestir con un  $\beta$ -NiAl el conjunto de una aleación de niobio-silicio y una superaleación a base de níquel, cualquiera que sea la técnica de conjunto utilizada, y menos aún en una sola operación. Otras técnicas de depósito  
10 de aleaciones de NiAl, como la pulverización catódica triódica (TCP) o el depósito físico de vapor (PVD), son direccionales y no son adecuadas para formas complejas. Por último, el Depósito de Vapores Químicos (CVD) sólo permite bajas velocidades de depósito (alrededor de un micrómetro por hora) que son incompatibles con la producción industrial.

La reacción de síntesis de un material de NiAl a partir de polvo de Ni y polvo de Al también es bien conocida.

15 Por ejemplo, K. Morsi, en el artículo "Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic Materials", Materials Science and Engineering A 299 (2001) 1-15, menciona principalmente dos procesos en los que se utilizan polvos de aluminuro de níquel. Uno de los procesos, llamado "Self-propagating High temperatura Synthesis (SHS)", realiza una síntesis autopropagada a alta temperatura. El otro proceso utiliza una explosión térmica o una combustión simultánea y puede describirse como un proceso de combustión.

20 En los artículos de U. Anselmi-Tamburini y Z.A. Munir (The propagation of a solid-state combustion wave in Ni-Al foils en J. Appl. Phys., 1989, vol. 66, págs. 5039-45), de D.E. Alman, J.C. Rawers y J.A. Hawk (Microstructural and Failure Characteristics of Metal-Intermetallic Layered Sheet Composites en Metallurgical and Materials Transactions A, vol. II, pág. 2. 26A, 1995, 589 y ss.) y Ping Zhu, J.C.M. Li y C.T. Liu (Combustion reaction in multilayer nickel and aluminum foils, en Material Science and Engineering, A 239-240, 1997, 532-539) se señala que los compuestos intermetálicos, incluido Ni-Al, también pueden sintetizarse a partir de la alternancia de láminas de aluminuro de níquel.  
25

En la publicación FR 2752540 se describe un proceso para aplicar un recubrimiento de NiAl que es específicamente aplicable a las superaleaciones a base de níquel o cobalto. Es un proceso del tipo SHS que utiliza polvos compactados con aplicación en la pieza (mezcla de polvo + aleación) de un gradiente térmico ( $200^\circ\text{C}$ ), a alta presión (presión hidrostática de horno de hasta 1,5 GPa) y a una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ .

30 En la publicación FR 2838753 describe un proceso similar, pero para el recubrimiento de superaleaciones de níquel o cobalto.

Otra aplicación de revestimientos, el NiAlPt, se describe, también para las superaleaciones a base de níquel, en M.C. Record, H. de Jouvancourt y R.M. Marin-Ayral (Elaboration of Platinum-Modified NiAl Coatings by Combustion Synthesis: Simultaneous Repairing and Coating of Ni-based Superalloys, en International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2007, Vol. 16, Nº 4, págs. 199-206). En este artículo se describe un proceso de SHS  
35 con una lámina de soldadura fuerte introducida entre la superaleación a base de níquel y la mezcla de polvo de aluminuro de níquel-platino compactado, todo lo cual se coloca en un horno con un gradiente térmico y bajo alta presión.

40 Todas estas técnicas requieren un gradiente térmico en la pieza y altas presiones que no son fáciles de implementar, especialmente para objetos de paredes delgadas que podrían deformarse por el efecto de la presión.

En la publicación US 2003/0211239 se describe un proceso de aluminización por difusión y se describe en particular que, para hacer un recubrimiento de NiAl, se debe llevar a cabo una galvanoplastia compuesta de polvos que incluya posiblemente un polvo de aluminio. Este depósito debe hornearse a más de  $871,11^\circ\text{C}$  ( $1600^\circ\text{F}$ ), lo que está por encima del punto de fusión del aluminio puro. Si la cantidad de aluminio no es suficiente, se complementa mediante  
45 un proceso de aluminización por difusión.

En la publicación WO 2009/139833 se describe un proceso de fabricación de una capa barrera de aluminuro, en el cual la capa barrera está constituida por un aluminuro de níquel, un aluminuro de hierro o una combinación de ambos, y la capa barrera se produce mediante un proceso de revestimiento por difusión en al menos una superficie del artículo. Por lo tanto, es un proceso de aluminización llevado a cabo a temperaturas muy por encima del punto de fusión del aluminio puro, por ejemplo, de  $800^\circ\text{C}$  a  $1200^\circ\text{C}$  y de  $900^\circ\text{C}$  a  $1100^\circ\text{C}$ . El proceso también implica el revestimiento de una lámina de lámina de aluminio en la superficie del sustrato y el recocido tiene lugar entre  $700^\circ\text{C}$  y  $1200^\circ\text{C}$ , muy por encima del punto de fusión del aluminio. Por lo tanto, es una técnica de reacción con aluminio líquido.  
50

En particular, la invención tiene por objeto superar las desventajas mencionadas.

55 En particular, tiene por objeto proporcionar un proceso para obtener un revestimiento de aluminuro de níquel sobre un sustrato metálico, en particular de un material del tipo Nb-Si, sin utilizar gas halogenado, sin emplear altas presiones y a baja temperatura.

La invención, tal como se define en la reivindicación 1, propone para este fin un proceso del tipo definido anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

a) recubrir el sustrato con un depósito de níquel;

5 b) aplicar una lámina de aluminio sobre el depósito de níquel de la etapa a) para formar un conjunto constituido por el sustrato recubierto con el depósito de níquel y la lámina de aluminio; y

c) someter este conjunto a un tratamiento térmico a una temperatura de 550°C a 655°C, durante al menos 1 hora y bajo un vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa, para provocar una reacción entre el aluminio y el níquel y formar así una capa de aluminuro de níquel  $\beta$ -NiAl que recubre una capa de níquel, sin el uso de gas halogenado.

10 El proceso de la invención permite crear, sobre el sustrato metálico que se desea revestir, un revestimiento multicapa, con coeficientes de dilatación adaptados, a base de aluminuro de níquel y aleación de níquel, sin el uso de gas halogenado y a baja temperatura.

También ofrece la ventaja de no utilizar alta presión, sino una presión reducida, por lo que no hay necesidad de un montaje específico para el sustrato o para la parte formada a partir del mismo.

15 El proceso no requiere una lámina de soldadura fuerte entre el sustrato metálico que se va a proteger y la primera capa de níquel. Tampoco es necesario aplicar un gradiente térmico al sustrato o a la pieza de trabajo.

Además, el proceso de la invención se aplica principalmente a los materiales compuestos del tipo Nb-Si, que no contienen níquel, pero puede extenderse a otras aleaciones como las aleaciones a base de hierro con un contenido de carbono entre el 0,008 % y el 2,14 % en masa) ya sea aleado o procesado,

20 aleaciones a base de níquel (aleaciones refractarias y superaleaciones), aleaciones a base de cobalto (aleaciones refractarias y superaleaciones), aleaciones a base de titanio y ciertos intermetálicos como los aluminuros de titanio TiAl.

Además, este proceso permite la reparación local del revestimiento, ya sea después de la fabricación en caso de descascaramiento debido a un error de manipulación de una pieza, o después del envejecimiento en servicio.

El término "depósito de níquel" se utiliza aquí para referirse a un depósito de níquel, es decir, un depósito de níquel puro o un depósito de una aleación de níquel.

25 El sustrato metálico (material tipo Nb-Si, u otro material metálico) se recubre así con un depósito de níquel o una aleación que contiene níquel. Tal aleación de níquel puede comprender al menos un elemento seleccionado de W, Ce, Cr, Pt, Pd, Y, Hf y Zr, sin que esta lista sea exhaustiva.

Así pues, la invención abarca tanto un depósito de níquel puro como co-depositos, por ejemplo, de Ni-W, Ni-Re, Ni-Cr, Ni-Pd, Ni-Pt, Ni-Zr.

30 Así pues, la etapa a) puede incluir un depósito de níquel, seguido de un depósito de una aleación de níquel, en particular una aleación de níquel-paladio.

Alternativamente, la etapa a) puede ir precedida de una etapa preliminar de depósito de una capa de un metal distinto del níquel, en particular el cromo.

35 Estos co-depositos tienen la ventaja de proporcionar una mejor resistencia a la oxidación que un simple recubrimiento de NiAl obtenido de un depósito de níquel puro y una lámina de aluminio. Además, un depósito de NiW, además del recubrimiento de NiAl, crea una barrera de difusión y estabiliza el NiAl.

Estos depositos pueden realizarse por vía húmeda (proceso electrolítico o químico), o por vía seca, por ejemplo, mediante la pulverización catódica en triángulo (PCT), el depósito físico de vapor (PVD), el depósito químico de vapor (CVD), o cualquier otro método conocido por el entendido en la técnica.

40 La etapa (a) puede ser seguido directamente por la etapa (b) de la aplicación de la lámina de aluminio.

Sin embargo, es ventajoso seguir la etapa a) con una etapa de recocido intermedio del depósito de níquel, que provoca la difusión del níquel en el sustrato y aumenta la adhesión del níquel al mismo.

45 Preferentemente la etapa b) comprende la aplicación de una o más láminas de aluminio puro al sustrato recubierto con el depósito de níquel y la deformación de la o las láminas de aluminio para adaptarse a la forma del sustrato. La flexibilidad de la lámina es tal que es posible, mediante un simple doblado, cubrir una pieza entera con una o más capas de aluminio, lo que permite gestionar la cantidad de aluminio introducida en el revestimiento.

El conjunto así obtenido se somete a continuación al tratamiento térmico de la etapa c), a una temperatura inferior al punto de fusión del aluminio (660,3°C). La elección de esta temperatura es para poder iniciar la reacción de formación de NiAl sin que el aluminio se derrita o fluya. Por lo tanto, el proceso puede aplicarse a cualquier parte de cualquier

forma sin necesidad de herramientas especiales o inclinación de la pieza. Así, en el caso de una pieza con huecos, no habrá una sobreconcentración de aluminio como resultado de la fusión y el flujo en el hueco.

5 El tratamiento térmico en la etapa c) se lleva a cabo a una temperatura entre 550°C y 655°C. Por debajo de 550°C, existe el riesgo de formación de un NiAl más poroso que el producido a temperaturas más altas. El tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 650°C, durante al menos 1 hora, preferiblemente 5 horas, y bajo un vacío mejor que 10<sup>-4</sup>Pa. En general, se lleva a cabo un aumento de temperatura de 10K/minuto hasta 650°C, seguido de un tratamiento térmico a esta temperatura durante un período de 5 horas. Como se verá más adelante, la duración del tratamiento térmico puede ser más corta.

10 Todo el aluminio depositado en forma de lámina reacciona con el níquel depositado previamente para formar el compuesto β-NiAl. Si la cantidad de níquel previamente depositada, expresada en número de átomos, es mayor que la del aluminio, siempre expresada en número de átomos, se obtiene una bicapa compuesta por β-NiAl por un lado y una capa de níquel puro por el otro. El grosor residual de este último es por lo tanto ajustable según la cantidad de aluminio utilizado y el grosor de la capa protectora deseada. Así, en una misma pieza, es posible obtener zonas con proporciones variables entre el espesor de la capa de Ni y el de la capa β-NiAl por medio de pliegues sucesivos.

15 La etapa c) de tratamiento térmico puede ir seguida de la etapa de recocido d) en vacío o en atmósfera controlada, preferiblemente con argón, y a una temperatura entre 800 y 1200°C. Esto permite obtener un recubrimiento de β-NiAl cercano a la estequiometría y manejar la capa de adaptación en níquel puro.

20 El sustrato metálico está formado por al menos un material seleccionado de materiales del tipo Nb-Si, aleaciones de hierro, incluidos los aceros (es decir, aleaciones de hierro con un contenido de carbono de entre el 0,008% y el 2,14% en masa), ya sean aleados o procesados, aleaciones de níquel (aleaciones refractarias y superaleaciones), aleaciones de cobalto (aleaciones refractarias y superaleaciones), aleaciones de titanio y ciertos intermetálicos como los aluminuros de titanio TiAl. Esta lista no es exhaustiva.

El proceso de la invención ofrece diferentes posibilidades de aplicación.

25 El recubrimiento de aluminuro de níquel puede aplicarse a una nueva pieza formada a partir del sustrato. También se puede aplicar a un revestimiento de una sola pieza para la reparación local del revestimiento existente.

La pieza puede estar hecha de un solo material o de un conjunto de dos materiales.

Cuando el proceso se utiliza para la reparación local de un revestimiento existente, la etapa a) implica ventajosamente el depósito de níquel por un retoque por medio de electrolisis tamponada y la etapa b) implica ventajosamente la aplicación de una pequeña lámina de aluminio sobre el níquelado.

30 En otro aspecto, la invención se relaciona con una parte que comprende un sustrato de metal provisto de un recubrimiento de aluminuro de níquel como se obtiene por la implementación del proceso como se definió anteriormente.

La invención se describirá con más detalle en los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 1

35 Se propone construir una capa protectora sobre una aleación refractaria a base de niobio y silicio llamada material tipo Nb-Si.

Para ello, después de un chorreo húmedo con alúmina de malla 320 (40 μm) a una presión de 5 bares, el sustrato se recubre primero con electrodepósito de níquel mediante una técnica bien conocida por el entendido en la técnica:

40	Sulfamato de níquel	Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	350 g/l
	Cloruro de níquel	NiCl <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O	3,5 g/l
	Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40 g/l
	Temperatura	45°C	
	Densidad de corriente	2 ≤ J ≤ 5 A/dm <sup>2</sup> (3 A/dm <sup>2</sup> )	

Se deposita una capa de níquel de 45 μm de espesor.

45 En una segunda etapa, el material de Nb-Si níquelado se envuelve con una lámina de aluminio comercial de 17 μm de grosor. Esta etapa se denomina "aplicación de lámina de aluminio" y toda la operación se denomina "revestimiento de aluminio".

El conjunto (material níquelado Nb-Si y lámina de aluminio) se introduce en un horno bajo un vacío mayor que 10<sup>-4</sup> Pa. Se mantiene a 650°C durante 5 horas, es decir, por debajo de la temperatura de fusión del aluminio.

Después del tratamiento térmico se puede observar que el aluminio ha reaccionado totalmente y que no ha habido pérdida de aluminio ( $M_{\text{antes del Tratamiento Térmico}} = M_{\text{después del Tratamiento Térmico}}$ ).

- 5 El examen de una sección metalográfica, realizado en una muestra conforme al ejemplo, mediante microscopía electrónica de barrido, muestra que se ha formado una capa no agrietada de  $\beta$ -NiAl. Su espesor es de unos 85  $\mu\text{m}$  y su coeficiente de dilatación es igual a  $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ . Esta capa cubre una capa residual de níquel de unos 25  $\mu\text{m}$  de espesor con un coeficiente de dilatación igual a  $13 \cdot 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ . El conjunto encapsula completamente el sustrato de aleación de niobio-silicio cuyo coeficiente de dilatación es igual a  $10 \cdot 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ .

- 10 Cabe señalar que este tratamiento puede ir seguido de un recocido llamado homogeneización. Para ello, basta con recocer el revestimiento obtenido al vacío, o preferentemente con argón, durante un período de tiempo en relación con la cantidad de aluminio residual deseado. La temperatura de este recocido está entre 800 y 1200°C, preferentemente 1050°C. De esta manera se obtiene un recubrimiento de  $\beta$ -NiAl cercano a la estequiometría o incluso ligeramente subestequiométrico. Además, este recocido permite controlar el grosor final de la capa de adaptación de níquel puro.

#### Ejemplo 2

- 15 El proceso es el mismo que en el ejemplo 1, excepto que se añade una etapa de recocido de níquel intermedio después del depósito electrolítico.

El níquel se difunde durante 1 hora a 1100°C, lo que aumenta la adhesión del níquel en el material tipo Nb-Si.

- 20 Después de la aplicación de una lámina de aluminio y del tratamiento térmico descrito en el ejemplo 1 ( $T = 650^\circ\text{C}$ ,  $P = 10^{-4} \text{ Pa}$ ,  $t = 5$  horas) se obtiene una capa de  $\beta$ -NiAl sobre una capa residual de Ni que se adhiere fuertemente al sustrato y sirve como adaptador del coeficiente de dilatación.

#### Ejemplo 3

Se utiliza una aleación refractaria a base de niobio y silicio llamada material tipo Nb-Si como en el ejemplo 1, excepto que el recubrimiento de níquel de 45  $\mu\text{m}$  de grosor se deposita por pulverización de triodo de un objetivo de níquel, en el cual la lámina de 17  $\mu\text{m}$  de grosor.

- 25 Los resultados son idénticos a los del Ejemplo 1.

#### Ejemplo 4

Se propone construir un revestimiento protector en una aleación refractaria a base de niobio y silicio.

Para ello, el sustrato se recubre primero por electrodeposición con níquel tungsteno de uno de los baños de las siguientes composiciones:

- 30 Formulación a base de sulfato de níquel:

- Sulfato de níquel heptahidratado:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  (20 g/L)
- Tungstato de dihidrato de sodio:  $\text{NaWO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  (100g/L)
- Ácido cítrico monohidratado:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (66g/L)
- Amoníaco:  $\text{NH}_4\text{OH}$  (en cantidad suficiente para ajustar el pH del baño electrolítico a 7,5)

- 35 Formulación a base de cloruro de níquel:

- Sulfato de níquel heptahidratado:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (20 g/L)
- Tungstato de dihidrato de sodio:  $\text{NaWO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  (100g/L)
- Ácido cítrico monohidratado:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (66g/L)
- Amoníaco:  $\text{NH}_4\text{OH}$  (en cantidad suficiente para ajustar el pH del baño electrolítico a 7,5)

- 40 La temperatura del baño es de 70°C, la densidad de corriente aplicada (entre 7 y 15  $\text{A}/\text{dm}^2$ ) permite obtener una concentración de tungsteno de entre el 46 y 49% en masa en el codepósito.

- 45 El depósito resultante es entonces tratado térmicamente bajo un vacío mejor que  $10^{-4} \text{ Pa}$  para precipitar las fases de una barrera de difusión. Dependiendo de la temperatura de la aplicación final prevista, el tiempo de recocido será de entre 1 y 16 horas, ya sea a una temperatura de 1100°C para precipitar la fase de tungsteno puro, o a una temperatura de 900°C para precipitar la fase intermetálica de  $\text{Ni}_4\text{W}$ . Estas fases de barrera de difusión son entonces una parte integral del sustrato.

Tras la aplicación de una lámina de aluminio y el recocido a 650°C durante 5 horas al vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa, se obtiene una capa de  $\beta$ -NiAl sobreestequiométrico ( $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ ), cuya resistencia a la oxidación es bien conocida. El revestimiento así obtenido está compuesto por tres capas sucesivas desde el exterior al interior: una de  $\beta$ -NiAl con un coeficiente de dilatación igual a  $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ , luego una capa de níquel casi puro con un coeficiente de dilatación igual a  $13 \cdot 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ , y finalmente el sustrato cuya capa superficial está enriquecida con tungsteno precipita con un coeficiente de dilatación de  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ . Cabe señalar que el sustrato utilizado aquí, una aleación de tipo NbSi, tiene un coeficiente de dilatación igual a  $10 \cdot 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ . La combinación de estas propiedades (buena resistencia a la oxidación de  $\beta$ -NiAl, efecto de barrera de difusión de la capa enriquecida con tungsteno, adaptación de los coeficientes de dilatación de las distintas capas) permite obtener, en fin, un revestimiento adherente perfectamente adaptado al sustrato de silicio de niobio.

#### Ejemplo 5

Se propone construir una capa protectora sobre una aleación refractaria a base de niobio y silicio llamada material tipo Nb-Si. El objetivo aquí es obtener un revestimiento de aluminio de níquel modificado con paladio.

Para ello, el sustrato se recubre primero con una capa de níquel electrolítico de unos 30 micrómetros como en el ejemplo 1. A este depósito le sigue un segundo depósito electrolítico de aleación de paladio y níquel, esta vez del baño de la siguiente composición:

Cloruro de tetramina de paladio	$\text{Pd}(\text{NH}_4)_4\text{Cl}_2$	$24 \text{ gL}^{-1} 0,09 \text{ M}$
Cloruro de níquel hexahidratado	$\text{NiCl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$	$40 \text{ gL}^{-1} 0,17 \text{ M}$
Cloruro de amonio	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$100 \text{ gL}^{-1} 1,87 \text{ M}$
Amoniaco	$\text{NH}_4\text{OH}$	q. s. p. pH = 8.0
Temperatura de depósito	$25^\circ\text{C}$	
Densidad de corriente	$3 \text{ Adm}^{-2}$	

El recubrimiento resultante puede opcionalmente ser recocido bajo un vacío mejor que  $10^{-4}$ Pa.

A continuación, se realiza la etapa de aplicación del aluminio. El conjunto es luego recocido a 650°C durante 5 horas. Se obtiene así una capa de (Ni,Pd)Al que es altamente sobre-estequiométrica en el aluminio y cuya resistencia a la oxidación a alta temperatura es bien conocida. Sorprendentemente, entre el sustrato y el revestimiento de aluminio de níquel modificado con paladio queda una capa de níquel virtualmente puro que sirve como adaptador de tensión termomecánica.

#### Ejemplo 6

Se utiliza un sustrato hecho de un material a base de niobio y silicio. El sustrato se recubre primero con un depósito de cromo electrolítico del siguiente baño convencional:

Trióxido de cromo	$\text{CrO}_3$	250 g/L
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	2,5 g/L
Temperatura	$40^\circ\text{C}$	
Densidad de corriente	$50 \text{ A/dm}^2$	

En estas condiciones, como es bien sabido por el entendido en la técnica, se obtiene en 55 minutos un depósito de cromo puro con un espesor de unos 25  $\mu\text{m}$ . En el contexto de la presente invención, se deposita una capa de entre 10 y 30  $\mu\text{m}$ , siendo el grosor preferido de 20  $\mu\text{m}$ .

Tras esta operación el depósito de sustrato + cromo es niquelado como en el ejemplo 1.

A continuación, se lleva a cabo la etapa de aplicación del aluminio, seguida de su tratamiento térmico a 650°C durante 5 horas. El resultado es una capa de  $\beta$ -NiAl, cuya resistencia a la oxidación es bien conocida, que descansa sobre una capa de Ni enriquecida con cromo.

Es posible seguir la obtención de este revestimiento con un tratamiento térmico opcional de 7 horas a 1100°C, ya sea al vacío o con argón. Al final de este tratamiento, la composición química del revestimiento  $\beta$ -NiAl se acerca a la estequiometría. El exceso de aluminio es absorbido por la capa de níquel puro que se convierte en beta y gamma prima ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). Como esta última fase puede solubilizar mucho cromo, la continuidad entre la capa protectora y el sustrato está asegurada.

Ejemplo 7

Se inicia con una parte protegida según el ejemplo 1.

Después de obtener el recubrimiento, se puede observar una zona mal recubierta (caso de una parte perforada o una parte con una forma muy particular).

- 5 La zona se repara localmente mediante un retoque electrolítico de una solución de níquel en un tampón. Esta operación de retoque se realiza de acuerdo con el proceso de electrólisis selectiva sin inmersión conocido como proceso DALIC®. A esta operación de retoque le sigue la aplicación de un parche de aluminio en forma de una pequeña lámina aplicada mediante la técnica de aplicación de aluminio descrita anteriormente. El recocido se lleva a cabo bajo un vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa a una temperatura de 650°C durante 5 horas. Al final de esta operación, la zona se repara y ya no presenta ninguna solución de continuidad.
- 10

Ejemplo 8

Se inicia con una parte protegida según el ejemplo 1.

Después de obtener el recubrimiento y después del servicio se observa descamación del recubrimiento  $\beta$ -NiAl. En funcionamiento, la descamación es visible porque el níquel subyacente forma inmediatamente óxido verde.

- 15 A continuación, se realiza una desoxidación local según métodos bien conocidos por el entendido en la técnica, por ejemplo, en un baño de desoxidación. A esta operación le sigue un retoque electrolítico de una solución de níquel en un tampón, como se describe en el ejemplo 7. El depósito se cubre entonces con un parche de aluminio en forma de una pequeña lámina aplicada mediante la técnica de aplicación de aluminio descrita anteriormente. El recocido se lleva a cabo bajo un vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa a 650°C durante 5 horas. Al final de esta operación, la zona se repara y ya no presenta ninguna solución de continuidad.
- 20

Ejemplo 9

Se propone revestir una superaleación a base de níquel, IN738, también conocida como Inconel®738. El conjunto, IN738 que no ha sido objeto de ningún depósito previo de níquel y su carcasa de aluminio, se calienta en un vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa a 650°C durante 5 horas. Al final de esta prueba la reacción de depósito no tuvo lugar, es decir, el sustrato del IN738 se encuentra envuelto en una lámina de aluminio no fundido.

25

El experimento se repite, pero cubriendo la muestra de IN738 con una capa de níquel electrolítico de unos 22  $\mu\text{m}$  como en el ejemplo 1. El IN738 niquelado se coloca en una lámina. Después de un tratamiento térmico de 5 horas bajo un vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa a 650°C, la muestra se recubre con una capa de unos 35  $\mu\text{m}$  de espesor de  $\beta$ -NiAl sobreestequiométrico de composición de  $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ . Esta capa está separada del sustrato por una capa residual de níquel puro de unos 15  $\mu\text{m}$  de espesor. Un examen más detallado de la microestructura muestra que esta técnica de recubrimiento no calentó el núcleo del material (no hubo disolución de la fase  $\gamma'$  en la matriz y de la superaleación). Este hallazgo está corroborado por la baja interdifusión entre la subcapa de níquel y el sustrato del IN738.

30

Al igual que en los ejemplos 5 o 6, este revestimiento podría modificarse con paladio, platino y/o cromo. Ejemplo 10

Procedemos como en el ejemplo 9, salvo que el depósito de níquel es un depósito de níquel químico compuesto de Ni + NiZr según la técnica descrita en la patente francesa nº 2 807 073 (patente de EE.UU. nº 7 160 582). Después del depósito, la superaleación se recubre con una capa de unos 20  $\mu\text{m}$  de níquel que contiene una fracción de masa del 15% de la inclusión intermetálica de NiZr. El conjunto se recubre con lámina de aluminio como en los ejemplos anteriores ( $T = 650^\circ\text{C}$ ,  $P = 10^{-4}$  Pa,  $t = 5$  horas). Al final de esta operación se obtiene un recubrimiento sobreestequiométrico de  $\beta$ -NiAl, hecho de aluminio con una composición de  $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ , de unos 35  $\mu\text{m}$  de espesor, que supera una capa compuesta residual de níquel de unos 15  $\mu\text{m}$  de espesor. El bajo aumento de temperatura del sustrato permitió que la microestructura del depósito compuesto permaneciera intacta. Este estado de cosas permite, gracias a un recocido de difusión apropiado, al vacío o, preferentemente, con argón, por una parte, reducir el contenido de aluminio del revestimiento (para obtener una composición cercana a la estequiometría) y, por otra parte, promover una interdifusión controlada entre las partículas de NiZr incluidas y el conjunto del revestimiento, lo que permite enriquecer el  $\beta$ -NiAl con un elemento reactivo, en este caso el circonio.

35

40

45

Cabe señalar que esta operación podría haberse realizado con un codepósito que contenga hafnio, itrio, cerio o cualquier otro elemento reactivo cuyas propiedades de refuerzo de la adhesión de la capa de alúmina formada térmicamente bajo el oxígeno a la superficie de los revestimientos de aluminuro de níquel son bien conocidas por el entendido en la técnica.

50 Ejemplo 11

Se propone revestir un conjunto de un material tipo Nb-Si y CMSX-4®, un material a base de niobio-silicio con un material a base de níquel. Después de unir los dos materiales (mediante soldadura fuerte, soldadura, remachado, etc.), el conjunto se recubre con una capa de níquel electrolítico de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  de espesor, como se describe en el Ejemplo 1. El conjunto niquelado se recubre con lámina de aluminio, como en el ejemplo 1. Después

de un tratamiento térmico de 5 horas bajo un vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa a  $650^{\circ}\text{C}$ , el conjunto de materiales tipo Nb-Si + CMSX-4 se recubre con una capa homogénea de unos  $35\ \mu\text{m}$  de espesor de  $\beta\text{-NiAl}$  sobreestequiométrico en aluminio de composición  $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$  sobre una capa subyacente de níquel puro de unos  $15\ \mu\text{m}$ .

5 Esta técnica es la única que permite crear un revestimiento de  $\beta\text{-NiAl}$ , modificado o no, sin un "efecto material" debido a la interdifusión durante el desarrollo del revestimiento.

#### Ejemplo 12

10 La operación se realiza como en el ejemplo 1, pero con un conjunto formado por una aleación a base de níquel llamada Nimonic75 (aleación a base de níquel que contiene un 20% de cromo en peso) soldada a un aluminuro de titanio TiAl gamma (composición  $\text{Ti-46.5Al-4(Cr,Nb,Ta,B)}$ ) según la técnica descrita en la patente francesa nº 2 857 892 (patente de EE.UU. nº 7749 614), una capa depositada de  $37\ \mu\text{m}$  de níquel y una lámina de  $25\ \mu\text{m}$  de aluminio.

Después de un tratamiento térmico de 5 horas bajo un vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa a  $650^{\circ}\text{C}$ , el conjunto de material tipo Nb-Si + N75 se recubre con una capa homogénea de unos  $70\ \mu\text{m}$  de espesor de  $\beta\text{-NiAl}$  sobreestequiométrico de composición  $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$  sobre una capa subyacente de níquel puro de unos  $20\ \mu\text{m}$ .

#### Ejemplo 13

15 Se utiliza una aleación refractaria a base de niobio y silicio llamada material tipo Nb-Si como en el ejemplo 1, excepto que el recubrimiento de níquel es de  $17\ \mu\text{m}$ , la lámina de aluminio es de  $22,7\ \mu\text{m}$  y hay una cara recubierta por una capa de aluminio que no está en contacto con el depósito de níquel.

Independientemente del estado de contacto de la lámina de aluminio, los resultados en ambos lados son similares.

20 Estos resultados muestran que no es necesario tener un contacto perfecto entre la lámina de aluminio y el depósito de níquel.

#### Ejemplo 14

Se procede como en el ejemplo 1, pero con una aleación llamada 35NCD16 (acero de baja aleación) y con un recubrimiento de níquel de  $30\ \mu\text{m}$  y una lámina de  $19,8\ \mu\text{m}$  de espesor.

Como en el caso de la aleación refractaria a base de niobio y silicio, la morfología del depósito es idéntica, es decir:

25 -una zona en la que la reacción tuvo lugar para formar un  $\beta\text{-NiAl}$  (58/42) casi estequiométrico sobre un espesor de unos  $30\ \mu\text{m}$ , y

-una zona en la que el níquel tiene un tamaño de unos  $20\ \mu\text{m}$ .

#### Ejemplo 15

30 Se procede como en el ejemplo 1, pero con una aleación llamada acero inoxidable 18/10, un recubrimiento de níquel de  $25\ \mu\text{m}$  y una lámina de aluminio de  $25\ \mu\text{m}$ .

Como en el caso de la aleación refractaria a base de niobio y silicio, la morfología del depósito es idéntica, es decir:

-una zona en la que la reacción tuvo lugar para formar un  $\beta\text{-NiAl}$  (58/42) casi estequiométrico sobre un espesor de unos  $30\ \mu\text{m}$ , y

-una zona en la cual el níquel tiene un grosor de unos  $16\ \mu\text{m}$ .

#### 35 Ejemplo 16

Se procede como en el ejemplo 1, pero con una aleación de titanio llamada TA6V (Ti-6Al-4V), un recubrimiento de níquel de  $47\ \mu\text{m}$  y una lámina de aluminio de  $27\ \mu\text{m}$ .

Como en el caso de la aleación refractaria a base de niobio y silicio, la morfología del depósito es idéntica, es decir:

40 -una zona en la que la reacción tuvo lugar para formar un  $\beta\text{-NiAl}$  (58/42) casi estequiométrico sobre un espesor de unos  $53\ \mu\text{m}$ , y

-una zona en la cual el níquel tiene un grosor de unos  $11\ \mu\text{m}$ .

#### Ejemplo 17

Se procede como en el ejemplo 1, pero con un aluminuro de titanio gamma TiAl de composición  $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{2}\text{Cr}_{2}\text{Nb}$ , un recubrimiento de níquel de  $32\ \mu\text{m}$  y una lámina de aluminio de  $23\ \mu\text{m}$ .

45 Como en el caso de la aleación refractaria a base de niobio y silicio, la morfología del depósito es idéntica, es decir:

## ES 2 780 391 T3

-una zona en la que la reacción tuvo lugar para formar un  $\beta$ -NiAl (58/42) casi estequiométrico sobre un espesor de unos 40  $\mu\text{m}$ , y

-una zona en la cual el níquel tiene un grosor de unos 20  $\mu\text{m}$ .

### Ejemplo 18a

5 Este ejemplo y los ejemplos 18b, 19a y 19b tienen por objeto mostrar que la duración mínima del tratamiento térmico necesario para que la reacción de formación de NiAl sea completa debe adaptarse al material.

10 El funcionamiento es el mismo que en el ejemplo 1, pero con un recubrimiento de níquel de 30  $\mu\text{m}$  y una lámina de aluminio de 17  $\mu\text{m}$  y el conjunto (material de Nb-Si niquelado y lámina de aluminio) se introduce en un horno bajo un vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa. Se procede a 650°C, por debajo de la temperatura de fusión del aluminio, durante 30 minutos (no cinco horas).

Desde la superficie hasta el sustrato, lo que se convertirá en la capa no agrietada de  $\beta$ -NiAl después de cinco horas se presenta al microscopio electrónico de barrido como dos capas sucesivas:

-una primera capa no homogénea que consiste en zonas de aluminio sin reaccionar y zonas de NiAl (40/60 at.) de unos 15  $\mu\text{m}$  de espesor. En esta capa la reacción no es completa,

15 -y una capa rica en níquel con, en los primeros micrones de esta capa, una interdifusión de aluminio en el níquel. Esta capa de níquel tiene un espesor de 25 a 28  $\mu\text{m}$ . Esto significa que una cantidad muy pequeña de níquel se consume durante la reacción para convertir el níquel y el aluminio en aluminuro de níquel.

En este ejemplo, 30 minutos no es tiempo suficiente para obtener las dos capas de  $\beta$ -NiAl y níquel que cubren el sustrato.

### 20 Ejemplo 18b

Se procede como en el ejemplo 1, pero el conjunto (material tipo Nb-Si niquelado y recubierto de aluminio) se introduce en un horno bajo un vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa. El recocido se lleva a cabo a 650°C, es decir, por debajo de la temperatura de fusión del aluminio, durante una hora (no cinco horas). En la superficie, y como se ve con un microscopio electrónico de barrido, se pueden distinguir tres tipos de morfología:

25 -una primera en forma de agujas, que después del análisis (EDS) son ricas en aluminio (75% at) y níquel (25% at), es decir, una fase de aluminio enriquecido con níquel. En esta zona la reacción no es completa,

-una segunda zona, que es rica en aluminio (60% a) y níquel (40% a), es decir, un NiAl sobreestequiométrico, e ilustra una zona que ha reaccionado completamente, y

30 -finalmente una zona intermedia que es una zona con níquel (50% a) y aluminio (40% a), es decir, un NiAl estequiométrico.

A diferencia del ejemplo 18a (tratamiento térmico de 30 minutos), no hay aluminio puro sin reaccionar en la superficie, pero la reacción para formar NiAl sobreestequiométrico no es completa como en el ejemplo 1 (tratamiento térmico de 5 horas).

Una hora no es suficiente, en este ejemplo, para obtener las dos capas de  $\beta$ -NiAl y níquel que cubren el sustrato.

### 35 Ejemplo 19a

40 Se procede como en el ejemplo 1, pero con un recubrimiento depositado de níquel de 14  $\mu\text{m}$ , una lámina de 17  $\mu\text{m}$  de aluminio y con una superaleación a base de níquel llamada MC-NG (superaleación monocristalina a base de níquel como se describe en FR 2 780 982 y EP 0 971 041 B1). El conjunto (material MC-NG niquelado y recubierto de aluminio) se introduce en un horno bajo un vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa. Se procede a 650°C, es decir, por debajo de la temperatura de fusión del aluminio, durante 30 minutos (no cinco horas).

Como en el ejemplo 18a (con un material de Nb-Si y 30 minutos de recocido a 650°C), se observa una morfología de dos capas en sección desde la superficie hasta el sustrato:

-una primera capa no homogénea que consiste en zonas de aluminio Al sin reaccionar y zonas de NiAl (40/60 at.) de unos 23  $\mu\text{m}$  de espesor.

45 -una capa de níquel residual de 10  $\mu\text{m}$ .

En este ejemplo, 30 minutos no es tiempo suficiente para obtener las dos capas de  $\beta$ -NiAl y níquel que cubren el sustrato.

## Ejemplo 19b

Se procede como en el ejemplo 19a, pero el conjunto (material MC-NG, niquelado y recubierto de aluminio) se introduce en un horno bajo un vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa. Se procede a  $650^{\circ}\text{C}$ , es decir, por debajo de la temperatura de fusión del aluminio, durante una hora (no 30 minutos). En la superficie, y como se ve en el microscopio electrónico de barrido, la morfología es homogénea y la composición de la superficie corresponde a la formación de NiAl sobreestequiométrico como en el caso del ejemplo 1. Por lo tanto, la reacción es completa en este ejemplo.

Por consiguiente, la duración mínima del tratamiento térmico necesario para que la reacción de formación de NiAl sea completa debe adaptarse al material y más precisamente a sus características térmicas, ya que la reacción de formación de NiAl es exotérmica.

## 10 Ejemplo 20

Este ejemplo describe el principio de la aplicación de la lámina de aluminio. Consiste en depositar un revestimiento que contiene níquel, hacerlo difuso o no, y en depositar una lámina de aluminio, de tratamiento al vacío a  $650^{\circ}\text{C}$  durante más de una hora y variable según la aleación, prefiriéndose una duración de cinco horas, para obtener un revestimiento a base de NiAl, transformándose total o parcialmente el revestimiento inicial a base de níquel.

15 Dado que se deposita un revestimiento a base de níquel, es posible considerar la posibilidad de hacer codepósitos, como un depósito de níquel-paladio, níquel-platino, níquel-circonio o un depósito de cromo seguido de un depósito de níquel, que proporcionará una mejor resistencia a la oxidación que un simple NiAl (ejemplos 5, 6 y 10), un depósito de NiW que, además del revestimiento de NiAl, creará una barrera de difusión y estabilizará el NiAl (ejemplo 4).

20 De la descripción anterior, y en particular de los ejemplos, se desprende que las partes que comprenden un sustrato metálico provisto de un revestimiento de aluminio de níquel, tal como se obtiene mediante la aplicación del proceso de la invención, tienen características técnicas diferentes de las de las partes que podrían obtenerse mediante otros procesos del estado de la técnica.

25 Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de la invención no crea una zona de interdifusión entre la aleación tratada y el níquel residual y no hay afloramiento de elementos de la aleación, ni en solución ni en forma de precipitados en el níquel residual o en la capa de NiAl formada, como ocurre en las aluminizaciones convencionales. El proceso de la invención permite tener un revestimiento de NiAl sin fisuras, a diferencia de los depósitos obtenidos por pulverización de objetivos, por ejemplo, el cátodo triodo.

Esto se entenderá mejor si nos remitimos a los dibujos adjuntos, en los cuales:

30 -La figura 1 representa esquemáticamente una sección micrográfica de una pieza de trabajo revestida, tal como se obtiene por el proceso de la invención;

-La figura 2 es una vista análoga a la figura 1 en el caso de un material tipo Nb-Si protegido por el proceso de la invención;

35 -La figura 3 representa esquemáticamente, a efectos de comparación, una sección micrográfica de una pieza de trabajo revestida que comprende un material de Nb-Si (MASC) con un depósito de níquel, según se obtiene por un proceso del estado de la técnica; y

-La figura 4 muestra esquemáticamente, para su comparación, una microscopía de superficie de una pieza recubierta con una capa de NiAl, como la obtenida por otro proceso del arte anterior.

40 La figura 1 muestra una sección micrográfica de una pieza revestida según el proceso de la invención. La pieza consiste en una densa capa exterior de NiAl 1 no agrietado, una capa de níquel puro no agrietado 2 que descansa sobre un material 3 para ser protegido. Esta estructura se encuentra independientemente de la naturaleza del material 3 que se desea proteger. En la figura 1, se ha mostrado una escala correspondiente a una longitud de  $200\ \mu\text{m}$  para mostrar los espesores de las capas 1 y 2.

Los análisis de microscopio electrónico de barrido de dispersión de energía confirman que las capas de NiAl y níquel son puras, como se muestra en la figura 2 y en la tabla 1.

45 La figura 2 es una vista análoga a la figura 1 en el caso de un material tipo Nb-Si protegido por el proceso de la invención. Como en la figura 1, hay una capa exterior de NiAl 1, una capa de níquel 2 que descansa sobre el material 3 que se desea proteger, en este caso un material del tipo Nb-Si. En la figura 2, también se muestra una escala correspondiente a  $50\ \mu\text{m}$ .

50 En la figura 2, se muestran diferentes puntos A, B, C, D, E, F y G de las capas 1, 2 y 3. Los porcentajes atómicos de los elementos de las capas 1, 2 y 3 en los puntos A a G se muestran en el cuadro 1.

Tabla 1

	A%(Al) (± 1)	A% (Ni) (± 1)	A% (Nb, Ti, Cr, Hf, Si) Elementos del material del sustrato
A	60 (± 5)	40 (± 5)	0
B	58(± 5)	42(± 5)	0
C	58(± 5)	42(± 5)	0
D	57(± 5)	43(± 5)	0
E	56(± 5)	44(± 5)	0
F	0	100	0
G	4 (± 2)	0	96(± 2)

Esta tabla muestra que la capa 1 está compuesta por  $\beta$ -NiAl de promedio (42/58) y que la capa 2 está compuesta de níquel puro. La composición de la capa 3 es la del material del sustrato.

5 A modo de comparación, las figuras 3 y 4 muestran las partes obtenidas por los procesos del arte previo.

En la figura 3 se muestran las características de un material del tipo Nb-Si (MASC) con un depósito de níquel seguido de una aluminización en fase de vapor a 1050°C durante 16 horas, según un proceso convencional. En la figura 3 también se muestra una escala correspondiente a 20  $\mu$ m.

10 La figura 4 muestra una microscopía de la superficie de una pieza recubierta con una capa de NiAl obtenida mediante una técnica convencional de baja temperatura (por ejemplo, por pulverización de un blanco) - agrietamiento de la capa de NiAl - material subyacente: material basado en Nb-Si.

15 Los procesos para la fabricación de estas capas obtienen características de piezas diferentes a las de la invención. De esta manera, con referencia a la figura 3, hay una capa de interdifusión 4 entre la capa de níquel 2 y el material 3 que se desea proteger, en ocasiones con la presencia de precipitados 5 cerca de las capas de NiAl o Ni. Este tipo de facies se obtiene cuando la pieza se recubre con un depósito de níquel y luego se aluminiza mediante procesos convencionales de aluminización como el endurecimiento de la caja, el vapor, la lechada, el CVD y el PVD.

20 Estas se describen, por ejemplo, en las publicaciones de Youlin Li, Wolé Soboyejo, Robert A. Rapp, "Oxidation behaviour of niobium aluminide intermetallics protected by aluminide and silicide diffusion coatings", Metallurgical and Materials transaction B. volumen 30B, junio de 1999, 495-503 o de A. Katsman U, A. Ginzburg, T. Werber, I. Cohen, L. Levin, Surface and Coatings Technology 127, 2000, 220-223.

En la figura 4 se muestra el tipo de facies que se obtiene cuando la parte recubierta se logra por un proceso de baja temperatura, como el depósito por pulverización de objetivos (cátodo triodo, magnetrón, etc.). En este caso, no hay una capa de interdifusión, pero la capa de NiAl se agrieta y se aprecia la presencia de grietas visibles en la superficie a simple vista, como puede verse en la escala de 2 mm que se muestra en la Figura 4.

25 Como se mencionó anteriormente, la invención se aplica a diferentes tipos de sustratos metálicos.

El proceso permite crear una capa protectora basada en NiAl, puede aplicarse para la reparación local de un revestimiento, incluso si ha sido desarrollado por otra vía, (por ejemplo, la aluminización) y para un revestimiento nuevo o envejecido (después de la oxidación, la corrosión). Esto se describe en los ejemplos 7 y 8.

30 Por último, el proceso tiene la ventaja de poder crear una capa protectora a base de NiAl sobre un conjunto de piezas (de materiales diferentes o similares), como se muestra en los Ejemplos 11 y 12.

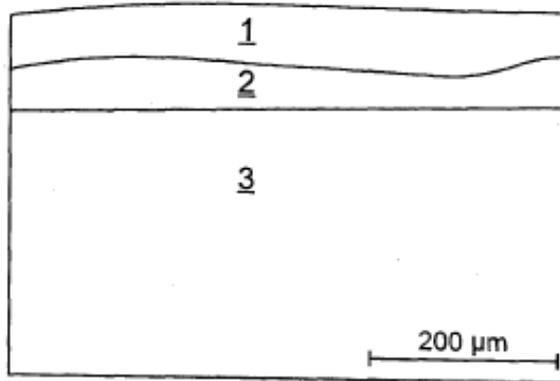
Por último, es posible ensamblar y proteger al mismo tiempo piezas de materiales diferentes o similares.

La invención se aplica en particular a la protección de los materiales utilizados en las turbinas de los motores aeronáuticos.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para obtener un recubrimiento de aluminuro de níquel sobre un sustrato metálico, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- a) recubrir el sustrato con un depósito de níquel;
- 5 b) aplicar una lámina de aluminio sobre el depósito de níquel de la etapa a) para formar un conjunto formado por el sustrato recubierto con el depósito de níquel y la lámina de aluminio; y
- c) someter este conjunto a un tratamiento térmico a una temperatura de 550°C a 655°C, durante al menos 1 hora y bajo un vacío mejor que  $10^{-4}$  Pa, para provocar una reacción entre el aluminio y el níquel y formar así una capa de aluminuro de níquel  $\beta$ -NiAl que recubre una capa de níquel, sin el uso de gas halogenado.
- 10 2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que esa etapa a) comprende el depósito de níquel puro o de una aleación de níquel.
3. Proceso según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la aleación de níquel comprende al menos un elemento seleccionado de W, Ce, Cr, Pt, Pd, Hf, Y y Zr.
- 15 4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por que esa etapa a) comprende un depósito de níquel seguido de un depósito de una aleación de níquel, en particular una aleación de níquel-paladio.
5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por que esa etapa a) está precedida por una etapa preliminar de depósito de una capa de un metal distinto del níquel, en particular el cromo.
- 20 6. Proceso según una de las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado por que el depósito de níquel en la etapa a) se lleva a cabo por un proceso húmedo, en particular por un proceso electrolítico o químico.
7. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el depósito de níquel en la etapa a) se lleva a cabo por depósito en seco, en particular por pulverización catódica triódica (PCT), depósito físico de vapor (PVD) o depósito químico de vapor (CVD).
- 25 8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por esa etapa a), es seguida por una etapa de recocido intermedio de depósito de níquel, mediante la cual el níquel se difunde en el sustrato.
9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que esa etapa b) comprende la aplicación de una o varias láminas de aluminio al sustrato recubierto de níquel y la deformación de la o las láminas de níquel para que se ajusten a la forma del sustrato.
- 30 10. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el tratamiento térmico de la etapa c) se lleva a cabo a una temperatura de 650°C, preferentemente durante 5 horas
11. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la fase de tratamiento térmico c) va seguida de una fase de recocido d) en un vacío o atmósfera controlada y a una temperatura entre 800 y 1200°C.
- 35 12. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el sustrato está formado por al menos un material elegido entre los materiales del tipo Nb-Si, aleaciones a base de hierro cuyos aceros (es decir, aleaciones a base de hierro cuyo contenido de carbono está entre el 0,008 % y 2,14 % en masa) ya sea aleado o procesado, aleaciones a base de níquel (aleaciones refractarias y superaleaciones), aleaciones a base de cobalto (aleaciones refractarias y superaleaciones), aleaciones a base de titanio y ciertos intermetálicos como los aluminuros de titanio TiAl.
- 40 13. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el recubrimiento de aluminuro de níquel se aplica a una nueva pieza formada a partir del sustrato.
14. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el recubrimiento de aluminuro de níquel se aplica a un recubrimiento existente de una pieza de trabajo para la reparación local de este recubrimiento existente.
- 45 15. Proceso según una de las reivindicaciones 13 y 14, caracterizado por que la pieza se forma al unir dos materiales.
16. Proceso según la reclamación 14, caracterizado por que esa etapa a) comprende el depósito de níquel mediante un retoque de níquel tamponado y la etapa b) comprende la aplicación de una pequeña lámina de aluminio al retoque de níquel.
- 50 17. Pieza que comprende un sustrato metálico recubierto con un depósito que forma una capa de níquel y provisto de un revestimiento de aluminuro de níquel  $\beta$ -NiAl que recubre la capa de níquel, tal como se obtiene al llevar a cabo el proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16.

**Fig.1**



**Fig.2**

