



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 175**

51 Int. Cl.:  
**C22C 33/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07818280 .5**

96 Fecha de presentación : **20.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2066823**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

54 Título: **Composición en polvo metalúrgica y método de producción.**

30 Prioridad: **22.09.2006 SE 0602005**  
**28.09.2006 US 847640 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.04.2011**

73 Titular/es: **HOGANAS AB. (Publ)**  
**Aragatan 12**  
**254 52 Helsingborg, SE**

72 Inventor/es: **Bergman, Ola y**  
**Nurthen, Paul, Dudfield**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

**ES 2 357 175 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**

Composición en polvo metalúrgica y método de producción.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un polvo basado en hierro. Especialmente, la invención se refiere a un polvo adecuado para la preparación de productos resistentes al desgaste.

10 **Técnica anterior**

Los productos que tienen una elevada resistencia al desgaste son ampliamente usados y hay una constante necesidad de productos menos costosos que tengan el mismo o mejor rendimiento que los productos existentes.

15 La fabricación de productos que tienen una elevada resistencia al desgaste puede estar basada, por ejemplo, en polvos, como polvos de hierro o basados en hierro, que incluyen carbono en la forma de carburos.

20 Generalmente, los carburos son muy duros y tienen puntos de fusión elevados, características que les proporcionan una elevada resistencia al desgaste en muchas aplicaciones. Esta resistencia al desgaste a menudo hace que los carburos sean deseables como componentes en aceros, por ejemplo, aceros rápidos (HSS) que requieren una elevada resistencia al desgaste, como aceros para taladros, tornos, asientos de válvulas y similares.

25 Ejemplos de polvos basados en hierro convencionales con una elevada resistencia al desgaste se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 6.679.932, que se refiere a una mezcla de polvos que incluye un polvo de acero para herramientas con carburos finamente dispersados, y la patente de EE.UU. 5.856.625, que se refiere a un polvo de acero inoxidable.

30 El W, V, Mo, Ti y Nb son elementos formadores de carburos resistentes, lo que hace que estos elementos sean especialmente interesantes para la preparación de productos resistentes al desgaste. El Cr es otro elemento formador de carburos. La mayoría de estos metales formadores de carburos convencionales, sin embargo son caros y dan lugar a un producto de precio inconvenientemente elevado. Por tanto, hay una necesidad en la industria metalúrgica de polvos de un polvo basado en hierro menos caro, o de acero rápido, que proporcione una suficiente resistencia al desgaste para productos comprimidos y sinterizados como asientos de válvulas y similares.

35 Como el cromo es un metal formador de carburos mucho más barato y más fácilmente disponible que otros metales de este tipo usados en polvos convencionales y fases duras con elevada resistencia al desgaste, sería deseable hacer posible el uso del cromo como metal principal formador de carburos. De esta forma el polvo y, por tanto, el producto compactado, puede ser producido de forma más económica.

40 Los carburos de aceros rápidos regulares son habitualmente bastante pequeños, pero, de acuerdo con la presente invención, se ha mostrado ahora inesperadamente que pueden ser obtenidos polvos que tienen una resistencia al desgaste igualmente ventajosa, por ejemplo, para aplicaciones de asientos de válvulas con cromo como metal principal formador de carburo, con la condición de que los carburos sean suficientemente grandes.

45 **Sumario de la invención**

Por tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un polvo basado en hierro económico para la fabricación de productos metalúrgicos en polvo que tengan una elevada resistencia al desgaste. Los objetivos se consiguen mediante las soluciones proporcionadas en las reivindicaciones.

50 Este objetivo, así como otros objetivos evidentes a partir de la explicación que sigue, se consiguen según la presente invención por medio de un polvo basado en hierro recocido, pre-aleado y atomizado con agua que comprende 15-30% en peso de Cr, 0,5-5% en peso de cada uno de al menos de uno de Mo, W y V y 0,5-2%, preferentemente 0,7-2% y, lo más preferentemente, 1-2% en peso de C, en que el polvo basado en hierro tiene una matriz que comprende menos de 10% en peso de Cr y en que el polvo basado en hierro comprende carburos de cromo grandes.

60 Incluso aunque se ha encontrado que un contenido de Cr en el intervalo de 15-30% en peso puede dar lugar a cantidades suficientes de carburos de tipo, tamaño y dureza adecuados, se encontró que un contenido de Cr de 18% en peso o más mejora adicionalmente este efecto y da lugar a una cantidad particularmente elevada de carburo de un tipo, tamaño y dureza adecuados. Consecuentemente, en algunas realizaciones, el polvo basado en hierro recocido, pre-aleado y atomizado con agua comprenden 18-30% en peso de Cr.

65 En algunas realizaciones, el polvo basado en hierro recocido, pre-aleado y atomizado con agua comprende 15-30% en peso de Cr, 0,5-5% en peso de Mo y 1-2% en peso de C.

De acuerdo con la presente invención, este polvo nuevo que consigue los objetivos anteriores puede ser obtenido por medio de un método de producción de polvo basado en hierro que comprende someter una materia fundida basada en hierro que incluye 15-30% en peso de Cr, 0,5-5% en peso de al menos de uno de Mo, W y V y 0,5-2%, prefe-

## ES 2 357 175 T3

rentemente 0,7-2% y, lo más preferentemente, 1-2% en peso de C, a una atomización con agua con el fin de obtener partículas de polvo basadas en hierro y recocer las partículas de polvo a una temperatura y durante un período de tiempo suficientes para obtener carburos grandes en las partículas.

- 5 En las realizaciones preferidas, se ha encontrado que las temperaturas en el intervalo de 900-1100°C y tiempos de recocido en el intervalo de 15-72 horas son suficientes para obtener los carburos deseados en las partículas.

En algunas realizaciones, la materia fundida basada en hierro comprende 18-30% en peso de Cr.

- 10 En algunas realizaciones, la materia fundida basada en hierro comprende 15-30% en peso de Cr, 0,5-5% en peso de Mo y 1-2% en peso de C.

### Breve descripción de los dibujos

- 15 La figura 1 muestra la microestructura de un material de ensayo basado en A3.

La figura 2 muestra la microestructura de un material de ensayo basado en M3/2.

### Descripción detallada de realizaciones preferidas

- 20 El polvo pre-aleado de la invención contiene cromo, 15-30%, preferentemente 18-25% en peso, al menos uno de molibdeno, wolframio y vanadio, 0,5-5% en peso de cada uno, y carbono, 0,5-2%, preferentemente 0,7-2% y lo más preferentemente 1-2% en peso, siendo el resto hierro, opcionalmente otros elementos aleantes e impurezas inevitables.

- 25 El polvo pre-aleado puede incluir opcionalmente otros elementos aleantes como wolframio, hasta 3% en peso, vanadio hasta 3% en peso de silicio hasta 2% en peso. Pueden ser incluidos opcionalmente otros elementos aleantes o aditivos. En una realización, el polvo pre-aleado incluye silicio, hasta 2% en peso.

- 30 Debe apreciarse específicamente que los metales formadores de carburos muy caros niobio y titanio no son necesarios en el polvo de la presente invención.

El polvo pre-aleado tiene preferentemente un tamaño medio de partículas en el intervalo de 40-100  $\mu\text{m}$ , preferentemente de aproximadamente 80  $\mu\text{m}$ .

- 35 En las realizaciones preferidas, el polvo pre-aleado consiste en 20-25% p de Cr, 1-2% p de Mo, 1-2% p de W, 0,5-1,5% p de V, 0,2-1% p de Si, 1-2% p de C y el resto Fe o 20-25% p de Cr, 2-4% p de Mo, 1-2% p de C y el resto Fe.

- 40 En otras realizaciones preferidas, el polvo pre-aleado consiste en 19-23% de p de Cr, 1-2% p de Mo, 1,5-3,5 p de W, 0,5-1,5% de W, 0,2-1% p de Si, 1-2% p de C y el resto Fe o en 20-25% p de Cr, 2-4% de Mo, 1-2% p de C y el resto Fe. Los carburos del polvo de la invención tienen un tamaño medio en el intervalo de 8-45  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de 8-30  $\mu\text{m}$  y preferentemente constituyen un 20-40% en volumen del polvo total.

- 45 Como los carburos tienen una forma irregular, mediante “tamaño” se quiere indicar la extensión más larga medida en un microscopio.

- Incluso aunque son adecuados otros tipos de carburos grandes, en algunas realizaciones, los carburos grandes del polvo de la invención son de tipo  $M_{23}C_6$  (M = Cr, Fe, Mo, W), es decir, a parte de Cr como el elemento formador de carburo dominante, pueden estar presentes uno o más de Fe, Mo y W. Los carburos grandes pueden contener también otros elementos formadores de carburos distintos de los anteriormente especificados en pequeñas cantidades.

- 50 Con el fin de obtener estos carburos grandes, el polvo pre-aleado es sometido a un recocido prolongado, preferentemente bajo vacío. El recocido se realiza preferentemente en el intervalo de 900-1100°C, lo más preferentemente a aproximadamente 1.000°C, a cuya temperatura el cromo del polvo pre-aleado reacciona con carbono para formar carburos de cromo.

- 55 Durante el recocido, se forman y crecen nuevos carburos y los carburos existentes continúan creciendo por medio de la reacción entre cromo y carbono. El recocido se continúa preferentemente durante 15-72 horas, más preferentemente durante más de 48 horas, con el fin de obtener carburos del tamaño deseado. Cuanto mayor es la duración del recocido, mayores son los granos de carburo que crecen. Sin embargo, el recocido consume grandes cantidades de energía y pueden ser un cuello de botella para el flujo de producción si continúa durante un largo período de tiempo. Por tanto, aunque un tamaño medio del grano de carburo de aproximadamente 20-30  $\mu\text{m}$  puede ser óptimo, dependiendo de la porosidad, puede ser más conveniente desde un punto de vista económicos terminar el recocido con anterioridad, cuando el tamaño medio de granos de carburo es de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

- 65 Se aplica un enfriamiento muy lento, preferentemente de más de 12 horas, desde la temperatura de recocido. El enfriamiento lento permitirá un crecimiento adicional de los carburos, ya que una cantidad mayor de carburos es termodinámicamente estable a temperaturas inferiores. El enfriamiento lento permitirá también asegurar que la matriz se hace ferrítica, lo que es importante para la compresibilidad del polvo.

## ES 2 357 175 T3

El recocido del polvo tiene también otras ventajas a parte del crecimiento de carburos.

5 Durante el recocido, los granos de la matriz también crecen y se relajan las tensiones inherentes de las partículas de polvo, obtenidas como resultado de la atomización con agua. Estos factores hacen que el polvo sea menos duro y más fácil de compactar, por ejemplo, proporciona al polvo una mayor compresibilidad.

10 Durante el recocido, el contenido de carbono y oxígeno del polvo puede ser ajustado. Habitualmente es deseable mantener bajo el contenido de oxígeno. Durante el recocido, el carbono se hace reaccionar con oxígeno para formar óxido de carbono gaseoso, que reduce el contenido de oxígeno del polvo. Si no hay suficiente carbono en el propio polvo pre-aleado, tanto para formar carburos como para reducir el contenido de oxígeno, puede ser proporcionado carbono adicional, en forma de polvo de grafito, para el recocido.

15 Como gran parte del cromo del polvo pre-aleado se desplaza desde la matriz hasta los carburos durante el recocido, la matriz del polvo recocido resultante tiene un contenido de cromo disuelto de menos de 10% en peso de la matriz, preferentemente menos de 9% en peso y, lo más preferentemente menos de 8% en peso, que es el motivo por el que el polvo no es inoxidable.

20 La composición de la matriz del polvo está diseñada de forma que la ferrita se transforme en austenita durante la sinterización. De este modo, la austenita se puede transformar en martensita tras enfriar después de la sinterización. Los carburos grandes en una matriz martensítica proporcionarán una buena resistencia al desgaste del componente comprimido y sinterizado.

25 Aunque la parte principal de los carburos del polvo de la invención son carburos de cromo se pueden formar también algunos carburos mediante otros compuestos formadores de carburos en el polvo pre-aleado, como los anteriormente mencionados molibdeno, wolframio y vanadio.

30 El polvo recocido de la invención puede ser mezclado con otros componentes en polvo, como otros polvos basados en hierro, grafito, lubricantes evaporables, lubricantes sólidos, agentes mejoradores para mejorar la maquinabilidad, antes de la compactación y sinterización, para preparar un producto con una elevada resistencia al desgaste. Se puede mezclar, por ejemplo, el polvo de la invención con polvo de hierro puro o polvo de grafito o con un polvo de acero inoxidable. Puede ser añadido un lubricante como una cera, estearato, jabón metálico o similar que facilite la compactación y seguidamente se evapore durante la sinterización, así como un lubricante sólido, como MnS, CaF<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, que reduzca el rozamiento durante el uso del producto sinterizado y que pueda mejorar también la maquinabilidad del mismo. También, pueden ser añadidos, otros agentes mejoradores de la maquinabilidad, así como otros aditivos convencionales del campo de la metalurgia de polvos.

### Ejemplo 1

40 Una masa fundida de 21,5% p de Cr, 1,5% p de Mo, 1,5% p de W, 1% p de V, 0,5% p de Si, 1,5% p de C y el resto Fe fue atomizada con agua para formar un polvo pre-aleado. El polvo obtenido fue posteriormente recocido a vacío a 1.000°C durante aproximadamente 48 horas, siendo el tiempo total de recocido de aproximadamente 60 horas, después de lo cual las partículas de polvo contenían aproximadamente 30% en volumen de carburos de cromo con un tamaño medio de granos de aproximadamente 10 μm en una matriz ferrítica.

### 45 Ejemplo 2

Una masa fundida de 21,5% p de Cr, 3% p de Mo, 1,5% p de C y el resto Fe fue atomizada con agua para formar un polvo pre-aleado. El polvo obtenido fue posteriormente recocido a vacío a 1.000°C durante aproximadamente 48 horas, siendo el tiempo total de recocido de aproximadamente 60 horas, después de lo cual las partículas de polvo contenían aproximadamente 30% en volumen de carburos de cromo con un tamaño medio de granos de aproximadamente 10 μm en una matriz ferrítica.

### Ejemplo 3

55 Una masa fundida de 21,0% p de Cr, 1,5% p de Mo, 2,5% p de W, 1% p de V, 0,5% p de Si, 1,6% p de C y el resto Fe fue atomizada con agua para formar un polvo pre-aleado. El polvo obtenido fue posteriormente recocido a vacío a 1.000°C durante aproximadamente 48 horas, siendo el tiempo total de recocido de aproximadamente 60 horas, después de lo cual las partículas de polvo contenían aproximadamente 30% en volumen de carburos de cromo con un tamaño medio de granos de aproximadamente 10 μm en una matriz ferrítica.

60 El polvo obtenido (denominado en lo sucesivo A3) se mezcló con 0,5% p de grafito y 0,75p de un lubricante evaporable. La mezcla se compactó en forma de barras de ensayo a una presión de 700 mPa. Las muestras obtenidas se sinterizaron en una atmósfera de 90 N<sub>2</sub>/10 H<sub>2</sub> a una temperatura de 1.120°C. Después de sinterizar, las muestras se sometieron a un enfriamiento criogénico en nitrógeno líquido seguido de templado a 550°C.

65 Se preparó una mezcla similar basada en el polvo HSS conocido M3/2 y se produjeron barras de ensayo usando el mismo procedimiento que el anteriormente descrito.

## ES 2 357 175 T3

Las barras de ensayo fueron sometidas a ensayos de dureza según el método de Vickers. La dureza en caliente se ensayó a 3 temperaturas diferentes (300/400/500°C). Los resultados se resumen en la tabla siguiente.

Polvo en mezcla	Porosidad (%)	HV0.025	HV5	Dureza en caliente (HV5)		
				300°C	400°C	500°C
A3	23	825	356	286	256	268
M3/2	17	836	415	363	326	267

La microestructura del material de ensayo A3 (véase la figura 1) consiste en muchos carburos grandes en una matriz martensítica, mientras que el material de referencia tiene una microestructura (véase la figura 2) con carburos considerablemente más pequeños en una matriz martensítica.

El material A3 tiene una porosidad algo mayor que el material M3/2, lo que explica porqué los índices de dureza A3 (HV5) son inferiores a los de M3/2, aunque los índices de microdureza (HV0.025) para los dos materiales son aproximadamente iguales. En la producción de componente PM VSI, la porosidad normalmente es eliminada mediante una infiltración de cobre durante la sinterización y, por lo tanto, estos efectos pueden ser evitados. Considerando esto, los índices de dureza del material A3 son comparables a los del material de referencia M3/2, lo que proporciona un buen indicio de que los materiales deben tener una resistencia al desgaste comparable. Especialmente, el mantenimiento de la dureza a temperaturas elevadas es importante para la resistencia al desgaste en aplicaciones VSI. Los resultados de los ensayos de la dureza en caliente muestran que el material A3 cumple estos requisitos.

### Ejemplo 4

Una masa fundida de 21,5% p de Cr, 3% p de Mo, 1,5% p de C y el resto Fe fue atomizada con agua para formar un polvo pre-aleado. El polvo obtenido fue posteriormente recocido a vacío a 1.000°C durante aproximadamente 48 horas, siendo el tiempo total de recocido de aproximadamente 60 horas, después de lo cual las partículas de polvo contenían aproximadamente 30% en volumen de carburos de cromo con un tamaño medio de granos de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  en una matriz ferrítica.

Tratar este polvo, mezclado con 0,5% p de grafito y 0,75% p de un lubricante evaporable, para producir barras de ensayo del mismo modo que en el ejemplo 3, dio lugar a una microestructura muy similar a la de la figura 1.

# ES 2 357 175 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un polvo basado en hierro, recocido, pre-aleado y atomizado con agua, que comprende:
- 5 15-30% en peso de Cr,
- 0,5-5% en peso de cada uno de al menos uno de Mo, W y V, y
- 10 0,5-2%, preferentemente 0,7-2% y, lo más preferentemente, 1-2% en peso de C;
- siendo el resto hierro, opcionalmente otros elementos aleantes como W hasta 3% en peso, V hasta 3% en peso y silicio hasta 2% en peso, e impurezas inevitables;
- 15 en que el polvo basado en hierro tiene una matriz que comprende menos de 10% en peso de Cr y comprende carburos de cromo que tienen un tamaño medio de 8-45  $\mu\text{m}$ .
2. Un polvo basado en hierro de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende 18-25% en peso de Cr.
- 20 3. Un polvo basado en hierro de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
- 15-30% en peso de Cr,
- 25 0,5-5% en peso de Mo, y
- 1-2% en peso de C.
- 30 4. Un polvo basado en hierro de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que incluye carburos que tienen un tamaño medio de 8-30  $\mu\text{m}$ .
5. Un polvo basado en hierro de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende 20-40% en volumen de carburos.
- 35 6. Un polvo basado en hierro de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en que la matriz no es inoxidable.
7. Un polvo basado en hierro de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en que el polvo comprende 40 0-2% de Si.
8. Un polvo basado en hierro de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que tiene un tamaño medio ponderal de partículas de 40-100  $\mu\text{m}$ .
- 45 9. Un polvo basado en hierro de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que consiste en 20-25% p de Cr, 1-2% p de Mo, 1-2% p de W, 0,5-1,5% p de W, 0,2-1% p de Si, 1-2% p de C y el resto Fe.
10. Un polvo basado en hierro de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que consiste en 19-23% p de Cr, 1-2% p de Mo, 1,5-3,5% p de W, 0,5-1,5% p de V, 0,2-1% p de Si, 1-2% p de C y el resto Fe.
- 50 11. Un polvo basado en hierro de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que consiste en 20-25% p de Cr, 2-4% p de Mo, 1-2% p de C y el resto Fe.
12. Un método para producir un polvo basado en hierro, que comprende:
- 55 someter una masa fundida basada en hierro, que incluye 15-30% en peso de Cr, 0,5-5% en peso de cada uno de al menos uno de Mo, W y V, 0,5-2%, preferentemente 0,7-2%, lo más preferentemente 1-2% en peso de C, y el resto hierro, opcionalmente otros elementos aleantes como wolframio hasta 3% en peso, vanadio hasta 3% en peso y silicio hasta 2% en peso e impurezas inevitables, a una atomización con agua con el fin de obtener partículas de polvo basadas en hierro, y
- 60 recocer las partículas de polvo a una temperatura y durante un período de tiempo suficientes para obtener una matriz que comprende menos de 10% de Cr y obtener carburos de cromo que tienen un tamaño medio de 8-45  $\mu\text{m}$ .
- 65 13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la masa fundida basada en hierro incluye 18-25% en peso de Cr.

## ES 2 357 175 T3

14. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la masa fundida basada en hierro incluye:

15-30% en peso de Cr,

5 0,5-5% en peso de Mo, y

1-2% en peso de C.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

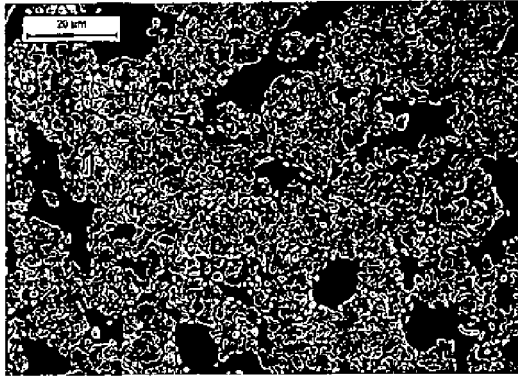


Fig. 1

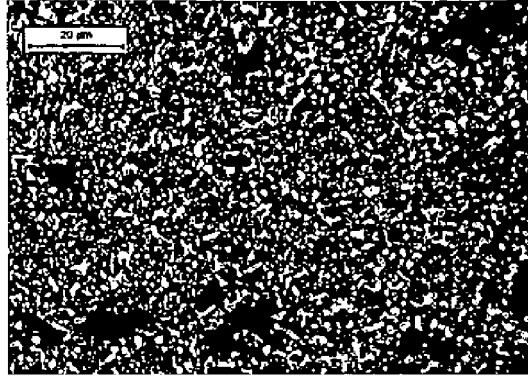


Fig. 2