

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 159**

51 Int. Cl.:

B22F 1/00 (2006.01)

C22C 33/02 (2006.01)

C22C 38/06 (2006.01)

C22C 38/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07748599 .3**

96 Fecha de presentación: **20.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2051826**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2009**

54 Título: **POLVO A BASE DE HIERRO.**

30 Prioridad:
21.07.2006 SE 0601601

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.02.2012

73 Titular/es:
**Höganäs Aktiebolag
263 83 Höganäs, SE**

72 Inventor/es:
**MÅRS, Ove, H. y
HAUER, Ingrid**

74 Agente: **No consta**

ES 2 375 159 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

Polvo a base de hierro.

Campo técnico

5 La invención se refiere a polvos a base de hierro atomizados que tienen buena resistencia a la oxidación a altas temperaturas, más en particular a polvos que están prealeados con cromo y aluminio.

Antecedentes

10 Se ha encontrado que aleaciones a base de hierro convencionales que contienen normalmente Fe y el 10-30% de Cr y el 1-10% de Al, las denominadas aleaciones de FeCrAl, son sumamente útiles en diversas aplicaciones a altas temperaturas, debido a su buena resistencia a la oxidación y pueden usarse a temperaturas de hasta 1200-1400°C. Por tanto, tales materiales se han usado en la producción de elementos de resistencia eléctrica y como materiales portadores en catalizadores de vehículos a motor. Como resultado de su contenido en aluminio, la aleación puede formarse a altas temperaturas y en la mayoría de las atmósferas un óxido de superficie impermeable y adhesiva que consiste sustancialmente en Al₂O₃. Este óxido protege al metal frente a la oxidación adicional y también frente a muchas otras formas de corrosión, tales como carburización, sulfuración, etc.

15 Un problema en la pulvimetalurgia es, sin embargo, que los polvos de FeCrAl son difíciles de sinterizar, debido al hecho de que el óxido de aluminio es más difícil de reducir que el óxido de cromo. La formación de cuellos de sinterización a través de difusión se ve alterada por la capa de óxido de aluminio y sería ventajoso si este problema pudiese superarse.

El documento US5970306 describe un método para fabricar piezas conformadas resistentes a altas temperaturas a partir de polvo de FeCrAl mediante prensado isostático en caliente (HIP).

20 El documento DE4235141 describe un método de producción de una pieza fabricada a partir de polvo prensado en caliente a base de una aleación de FeCrAl en la que el polvo se expone inicialmente a una atmósfera que contiene oxígeno para producir una capa protectora de óxido de cromo alrededor de las partículas.

25 El documento US6761751 describe un método de producción de un material de FeCrAl mediante atomización de gas, en el que además de contener hierro (Fe), cromo (Cr) y aluminio (Al) el material también contiene fracciones minoritarias de uno o más de los materiales molibdeno (Mo), hafnio (Hf), zirconio (Zr), itrio (Y), nitrógeno (N), carbono (C) y oxígeno (O).

30 El documento US6569221 describe una aleación de FeCrAl pulvimetalúrgica que comprende, en % en peso, menos del 0,02% de carbono; más del 0,0 y $\leq 0,5\%$ de silicio; más del 0,0 y $\leq 0,2\%$ de manganeso; el 10,0-40,0% de cromo; $\leq 0,6\%$ de níquel; $\leq 0,01\%$ de cobre; el 2,0-10,0% de aluminio; uno o más de Sc, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Nb y Ta en una cantidad del 0,1-1,0; siendo el resto hierro e impurezas inevitables.

El documento JP8120435 se refiere a un polvo/material de pulverización térmica que comprende en peso el 1-15% de Cu, el 4-10% de Al, el 7-20% de Cr y el 0,02-2% de al menos un elemento de las tierras raras y siendo el resto Fe con impurezas inevitables, para pulverizar la cara interna de moldes de vidrio para proporcionar resistencia al calor.

35 La ficha técnica de Kanthal APM, Wire, Ferritic Resistance Alloy, 30-09-1994, punto 3 se refiere a una aleación de Fe-CrAl ferrítica reforzada con dispersión pulvimetalúrgica avanzada para producir hilos.

“Pre-mixed Partially Alloyed Iron Powder for Warm Compaction: KIP Clean Mix HW Series” por Yukiko Ozaki, Shigeru Unam, Satoshi Uenosono (informe técnico n.º 47 de Kawasaki Steel Technical, diciembre de 2002, páginas 48-54) da a conocer premezclas de polvo de hierro diseñadas para la compactación en caliente, que comprenden Fe, Ni, Cu y Mo.

Objetos de la invención

40 Es un objeto de la invención proporcionar un método para producir un compuesto sinterizado que tiene una buena estructura sinterizada cuando se sinteriza en procedimientos de sinterización convencionales, por ejemplo sinterización floja, compactación en frío o compactación en caliente, y componentes sinterizados que tienen buenas propiedades de oxidación a altas temperaturas. Es un objeto de la invención más específico proporcionar un polvo de hierro inoxidable que comprende más del 10,5% en peso de cromo y el 3-15% en peso de aluminio, pero polvo que es más fácil de sinterizar que el que se conoce en la técnica anterior.

Sumario de la invención

50 Este objeto es proporcionar un método de producción de un componente sinterizado que comprende proporcionar un polvo a base de hierro atomizado prealeado con el 10,5-30% en peso de Cr, el 3-15% en peso de Al y el 5-20% en peso de Cu. Prealeando el polvo con Cu, es posible sinterizar un componente en procedimientos de sinterización convencionales y mantener propiedades de material satisfactorias del componente sinterizado, componente que también tiene excelente resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

Además, en una segunda realización, se propone un polvo a base de hierro prealeado con el 10,5-30% en peso de Cr, el 3-15% en peso de Al, el 5-20% en peso de Cu y el 8-20% en peso de Ni.

5 Los polvos de la invención se producen preferiblemente proporcionando una masa fundida de hierro y los elementos de aleación, atomizando con agua la masa fundida mediante lo cual se forma el polvo a partir de gotitas atomizadas tras solidificación.

Puede producirse un componente sinterizado a partir de los polvos de la invención mediante a) proporcionar un material de sinterización que comprende el polvo de la invención; b) formar un cuerpo en verde a partir del material de sinterización; y c) sinterizar el cuerpo en verde en una atmósfera neutra o reductora, a una presión atmosférica o inferior, y a una temperatura superior a 1100°C.

10 El material de sinterización podría, por ejemplo, someterse a sinterización floja, compactación en frío o compactación en caliente.

Con respecto a la compactación en frío o compactación en caliente, el material de sinterización es una mezcla entre un aglutinante y/o un lubricante con el polvo de la invención.

15 La compactación en frío se realiza a temperaturas inferiores a 100°C, preferiblemente a una presión de compactación dentro del intervalo de 100-1000 MPa.

La compactación en caliente se realiza a temperaturas dentro del intervalo de 100-200°C, preferiblemente a una presión de compactación dentro del intervalo de 300-1000 MPa.

20 La sinterización floja se realiza sin compactar el cuerpo en verde. En este caso, el material de sinterización podría ser una mezcla entre un aglutinante y/o un lubricante con el polvo de la invención, pero también el propio polvo, es decir, sin mezclar el polvo con un aglutinante y/o un lubricante. Por ejemplo, cuando no se usa un aglutinante, el material de sinterización podría verse en un molde tras lo cual el molde que contiene el material de sinterización se inserta en el horno de sinterización. Por ejemplo, pueden producirse filtros que tienen excelente resistencia a la oxidación a altas temperaturas mediante sinterización floja del polvo de la invención.

25 Además, se ha mostrado que puede producirse un componente sinterizado que presenta excelente resistencia a la oxidación a altas temperaturas a partir del polvo de la invención, componente sinterizado que tiene una densidad de sinterización superior a 6,5 g/cm³, una resistencia a la tracción superior a 500 MPa y un límite de elasticidad superior a 400 MPa.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un diagrama de fases de Fe-Cu, y

30 la figura 2A muestra una fotografía metalográfica de una probeta que comprende Cr, Al, Cu y Fe, y

la figura 2B muestra una fotografía metalográfica de una probeta que comprende Cr, Al y Fe, y

la figura 3A muestra una fotografía metalográfica de una probeta que comprende Cr, Al, Cu, Ni y Fe, y

la figura 3B muestra una fotografía metalográfica de una probeta que comprende Cr, Al, Ni y Fe.

Descripción de la invención

35 La invención se refiere a polvos a base de hierro prealeados que comprenden más del 10,5% en peso de cromo, así como ciertas cantidades de aluminio y cobre. Tal como se describió anteriormente, se ha mostrado que las aleaciones de FeCrAl presentan excelente resistencia a la oxidación a altas temperaturas, pero desafortunadamente son difíciles de sinterizar a presión atmosférica o inferior (vacío). Ese es el motivo por el que los compuestos a base de polvos de Fe-CrAl se producen mediante el procedimiento HIP (tal como se describe, por ejemplo, en el documento US5970306).

40 Además, prealeando con cobre, se redujeron los problemas con la sinterización con una estructura sinterizada mejorada como resultado, en comparación con un material de referencia sin cobre. Se muestra que el contenido en cobre facilita la formación de cuellos de sinterización tal como puede observarse a partir de las fotografías metalográficas adjuntas. Se cree que este efecto se produce debido a una desintegración de la capa de óxido de aluminio por el cobre licuado.

45 También se sometió a prueba el mezclado de cobre y un polvo de FeCrAl pero la sinterización no mejoró significativamente en ese caso.

Los polvos de la invención se preparan mediante la preparación de una masa fundida de hierro y los elementos de aleación deseados. Después de eso, la masa fundida se atomiza mediante lo cual se forma el polvo a partir de las gotitas atomizadas tras solidificación. La atomización se realiza según tecnología convencional, por ejemplo atomización con agua o gas. De hecho, se prefiere sumamente que la combinación fundida se atomice con agua, puesto que un polvo atomizado con agua es más fácil de compactar que un polvo atomizado con gas. Cuando se forma el polvo debido a la atomización con agua, se oxida el polvo y se forman capas de óxido de aluminio y cromo delgadas sobre la superficie de las partículas de polvo.

Se sometió a prueba el intervalo eficaz del contenido en aluminio, tal como se describe a continuación, y se concluyó que el contenido en aluminio debe ser superior al 3%, preferiblemente el contenido en aluminio debe ser superior al 5%, con el fin de obtener la resistencia a la oxidación deseada. Sin embargo, si el contenido en aluminio se vuelve demasiado alto, se reduce el punto de fusión y el material pierde resistencia mecánica a temperaturas elevadas. Además, puede suponerse que por encima de una cierta cantidad de aluminio, la resistencia a la oxidación no aumenta notablemente y un aumento adicional del contenido en aluminio sólo mejoraría ligeramente la resistencia a la oxidación. Por tanto, según la invención, el límite superior para el contenido en aluminio se fija en el 15% en peso, y de hecho se prefiere tener el contenido en aluminio inferior al 12% en peso.

Los límites para el contenido en cobre se dedujeron a partir de las pruebas descritas a continuación. Por consiguiente, el contenido en cobre debe ser superior al 5% en peso para facilitar la formación de cuellos de sinterización y proporcionar un componente sinterizado que tiene buena resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Además, el contenido en Cu debe ser inferior al 20% en peso, los polvos que tienen un contenido en Cu superior pueden muy bien ser útiles para ciertas aplicaciones, pero no están dentro del alcance de la presente invención.

La figura 1 muestra el diagrama de fases de Fe-Cu, pero se cree que ese Cu influirá en un sistema de un modo similar. Para reducir/desintegrar la capa de óxido de aluminio, se cree que debe formarse una cierta cantidad de fase líquida, es decir, el área de (γ Fe +L) es de interés. Puesto que el diagrama es para el sistema de Fe-Cu puro, la información recuperada del mismo sólo puede usarse como orientación. De particular interés es la cantidad de fase líquida formada durante la sinterización. Se requiere la formación de fase líquida para desintegrar los óxidos de aluminio pero cantidades en exceso de fase líquida colapsan la estructura durante la sinterización. La cantidad de fase líquida formada está relacionada con la composición química y la temperatura de sinterización. El elemento que tiene la mayor influencia sobre la formación de líquido es el cobre. Esto es por lo que se aplicaron diferentes temperaturas de sinterización dependiendo del contenido en cobre de las muestras antes de la prueba de oxidación.

Por supuesto, otros elementos de aleación también podrían ser de interés. En particular, si se desea una estructura austenítica, el polvo también puede prealearse con elementos formadores de austenita en particular níquel, pero también el equivalente del níquel manganeso. Además de ser un elemento formador de austenita, también se sabe que el níquel tiene un efecto beneficioso sobre la resistencia a la oxidación que, por supuesto, es deseable en las aplicaciones pretendidas para los polvos de la invención. Si va a incluirse níquel en el polvo, se prefiere que el contenido en níquel esté en el intervalo del 8-20% en peso. El manganeso también puede ser un elemento de aleación formador de austenita adicional, preferiblemente el contenido en manganeso es inferior al 3% en peso.

Normalmente no se usa cobalto puesto que es comparativamente caro.

Se prefiere además mantener el contenido en carbono bajo, puesto que el carbono tiene una tendencia a provocar corrosión intergranular por lo que el contenido en carbono debe ser inferior al 0,1% en peso de carbono. En las muestras sometidas a prueba, el contenido en carbono era de aproximadamente el 0,02% en peso o inferior. También se prefiere mantener el contenido en nitrógeno tan bajo como sea posible, preferiblemente el contenido en nitrógeno es inferior al 0,2% en peso.

Ejemplo 1

Se prepararon siete polvos atomizados con agua diferentes que tenían las composiciones de la tabla 1 mediante la preparación de una masa fundida de hierro y los elementos de aleación deseados. Después de eso, se atomizó con agua la masa fundida mediante lo cual se formó el polvo a partir de las gotitas atomizadas tras solidificación. Se realizó la atomización según tecnología de atomización con agua convencional. Se extrajeron los polvos resultantes a través de una rejilla proporcionando un diámetro máximo de 75 μ m.

Para cada polvo sinterizado se prepararon muestras de prueba. Se sometieron las muestras de prueba sinterizadas y una muestra de referencia que tenía una composición 310B (el 25% en peso de Cr + el 20% en peso de Ni + el 2,5% en peso de Si + el resto Fe) a una prueba de oxidación a altas temperaturas tal como se describe a continuación. Se eligió el material 310B como referencia puesto que se sabe que presenta buena resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

Se produjeron las muestras de prueba y la muestra de referencia rellenando un molde (10 mm de diámetro y 2 mm de grosor) con el polvo de interés, seguido por alisado de la superficie sin compactar el polvo. Este procedimiento proporciona muestras con alta área específica (aproximadamente el 45% de porosidad).

Se sinterizaron las muestras de prueba en una atmósfera del 100% de hidrógeno durante 30 minutos a una temperatura que dependía del contenido en Cu según la siguiente tabla:

5% de Cu	1150°C
10% de Cu	1320°C
15% de Cu	1350°C
20% de Cu	1320°C

Se sinterizó la muestra de referencia en una atmósfera del 100% de hidrógeno durante 30 minutos a 1320°C.

Después de eso, las muestras de referencia y de prueba preparadas estaban listas para la prueba de oxidación a altas temperaturas.

5 Se llevaron a cabo las pruebas de oxidación en un horno de laboratorio, un Lenton 12/50/300, a una temperatura de 800°C al aire. Se conectó una balanza, Mettler Toledo AE260, a un ordenador con el fin de guardar los datos automáticamente. Pudieron someterse a prueba seis muestras al mismo tiempo colocándolas sobre un portamuestras y en cada ejecución de pruebas dos de las muestras eran muestras de referencia.

10 Se pesaron las muestras antes de introducirse en el horno. Se realizaron ciclos a corto plazo, consistiendo cada ciclo calentamiento durante 2 min. y enfriamiento durante 30 s, que es suficiente para que las muestras se enfríen hasta menos de 150°C. Se repitió este ciclo 15 veces, dando como resultado 30 minutos en el horno. Tras cada 30 minutos en la zona de calentamiento, se pesaron las muestras y se guardó el aumento de peso para cada una de ellas. Se detuvieron las pruebas tras 20 horas en la zona de calentamiento.

TABLA 1

N.º	Polvo			Aumento de peso [g]	Aumento de peso de la ref. [g]	Aumento en peso en relación con la referencia [%]	
	comp. química [% en peso], resto Fe	Al	Cu				Cr
1		10	15	22	0,3	1,25	24
2		5,5	15	22	0,3	1,15	26
3		10	10	22	0,6	1,75	34
4		5,5	10	22	0,7	1,75	40
5		5,5	20	22	0,5	1,25	40
6		5,5	5	22	1,3	1,15	113
7		1	10	22	1,9	1,3	146

15 Los resultados muestran que la resistencia a la oxidación de los polvos 6 y 7 era peor que la del polvo de referencia 8. Observando las muestras que tenían un contenido en Al del 5,5% en peso, es decir, los polvos 2, 4, 5 y 6, puede observarse que el aumento del contenido en Cu desde el 5% en peso (muestra 6) hasta el 10% en peso (polvo 4) mejoró notablemente la resistencia a la oxidación y a un contenido en Cu del 15% en peso, (polvo 2) se logró la mayor resistencia a la oxidación. Al aumentar adicionalmente el contenido en Cu hasta el 20% en peso (polvo 5); los resultados de la resistencia a la oxidación fueron como los del polvo que tenía el 10% en peso de Cu (polvo 4).

20 Tal como puede observarse, un contenido en Cu del 15% proporcionó los mejores resultados con respecto a la resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

Sin embargo, durante la sinterización, el polvo 5 se contrajo considerablemente, lo que indica que a un contenido en Cu superior a aproximadamente el 20% en peso se formaba demasiada fase líquida.

25 Al comparar el polvo 4 con el polvo 3 y el polvo 2 con el polvo 1 puede observarse que el aumento del contenido en Al desde el 5,5% en peso aumenta la resistencia a la oxidación ligeramente.

Ejemplo 2

Se sometieron a prueba adicionalmente los polvos 2 y 3 a diferentes temperaturas de oxidación. La siguiente tabla muestra el aumento en peso en relación con la referencia 310B.

TABLA 2

Temperatura de prueba [°C]	Polvo 3	Polvo 2	OBSERVACIONES
	Aumento en peso en relación con la referencia (%)	Aumento en peso en relación con la referencia (%)	
800	46	24	
850	43	22	
900	21	21	
950	14	14	
1000	20	13	Terminado tras 16 horas

5 La tabla 2 muestra que la diferencia en la resistencia a la oxidación entre muestras que contienen Cu y Al y muestras de referencia se pronuncia adicionalmente a temperaturas superiores a 800 grados centígrados. Además, la composición que tiene un contenido en Al del 5,5% y un contenido en Cu del 15% parece tener una mejor resistencia a la oxidación en comparación con la composición que tiene el 10 de Al y el 10% de Cu.

Ejemplo 3

10 Con el fin de evaluar el efecto del contenido en Cu añadido con respecto a la densidad de sinterización, la resistencia a la tracción y el límite de elasticidad, se compararon cuatro polvos diferentes. Los polvos eran, como en los ejemplos 1 y 2, polvos atomizados con agua. Se mezclaron los polvos con un 1% de Acrawax®. Se compactaron las mezclas a una presión de compactación de 600 MPa para dar probetas de tracción. Se sinterizaron las probetas durante 30 minutos a 1320 grados centígrados en una atmósfera del 100% de hidrógeno. Se midieron la densidad de sinterización, la resistencia a la tracción y el límite de elasticidad. Los resultados se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

Composición química, % en peso, resto Fe	Densidad de sinterización [g/cm ³]	Resistencia a la tracción [MPa]	Límite de elasticidad [MPa]
22Cr + 5,5Al + 10Cu	6,87	582	522
22Cr + 5,5Al (ref.)	5,74	295	259
22Cr + 18Ni + 5,5Al + 8Cu	6,70	507	412
22Cr + 18Ni + 5,5Al (ref.)	4,96	87	69

15

La tabla 3 muestra que la densidad y las propiedades mecánicas de polvos de acero inoxidable con Cr o Cr-Ni que contienen Al aumentan considerablemente si el polvo se prealea con Cu. Esto indica una actividad de sinterización muy mejorada.

20 Se realizó adicionalmente un examen metálico con las probetas de tracción. Las fotografías metalográficas, véanse las figuras 2A, 2B y las figuras 3A, 3B, muestran claramente que la incorporación de Cu a polvos de acero inoxidable a base de Cr- o Cr-Ni que contienen Al potencia considerablemente la sinterización del material. La figura 2A muestra una fotografía metalográfica de una probeta que comprende 22Cr + 5,5Al + 10Cu + resto Fe y la figura 2B muestra una fotografía metalográfica de una probeta de referencia correspondiente que comprende 22Cr + 5,5Al + resto Fe. La figura 3A muestra una fotografía metalográfica de una probeta que comprende 22Cr + 5,5Al + 18Ni + 8Cu + resto Fe y la figura 2B muestra una fotografía metalográfica de una probeta de referencia correspondiente que comprende 22Cr + 5,5Al + 18Ni + resto Fe.

25

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de un componente sinterizado, que comprende:
- a) proporcionar un material de sinterización que comprende un polvo a base de hierro prealeado atomizado con agua que comprende en % en peso:
- 5 el 10,5-30 de Cr
el 3-15 de Al
el 5-20 de Cu
como máx. el 0,1 de C
como máx. el 0,2 de N
- 10 como máx. el 3,0 de Mn
como máx. el 2,5 de Si
como máx. el 3,0 de Mo
opcionalmente el 8-20 de Ni
siendo el resto esencialmente sólo hierro e impurezas inevitables; y
- 15 b) formar un cuerpo en verde a partir del material de sinterización; y
c) sinterizar el cuerpo en verde en una atmósfera neutra o reductora, a una presión atmosférica o inferior, y a una temperatura superior a 1100°C.
2. Método según la reivindicación 1, en el que en a) el material de sinterización proporcionado es una mezcla entre un lubricante y/o un aglutinante con el polvo a base de hierro prealeado atomizado con agua.
- 20 3. Método según la reivindicación 2, en el que en b) el cuerpo en verde se forma mediante compactación en frío de la mezcla, en el que preferiblemente la presión de compactación está dentro del intervalo de 100 -1000 MPa y preferiblemente la temperatura es inferior a 100°C.
4. Método según la reivindicación 2, en el que en b) el cuerpo en verde se forma mediante compactación en caliente de la mezcla, en el que preferiblemente la presión de compactación está dentro del intervalo de 300 -1000 MPa y preferiblemente la temperatura está dentro del intervalo de 100-200°C.
- 25 5. Método según la reivindicación 1, en el que en a) el material de sinterización proporcionado es sólo el polvo a base de hierro prealeado atomizado con agua.
6. Método según la reivindicación 2 o la reivindicación 5, en el que el cuerpo en verde se conforma sin compactar el cuerpo en verde.

Fig. 1

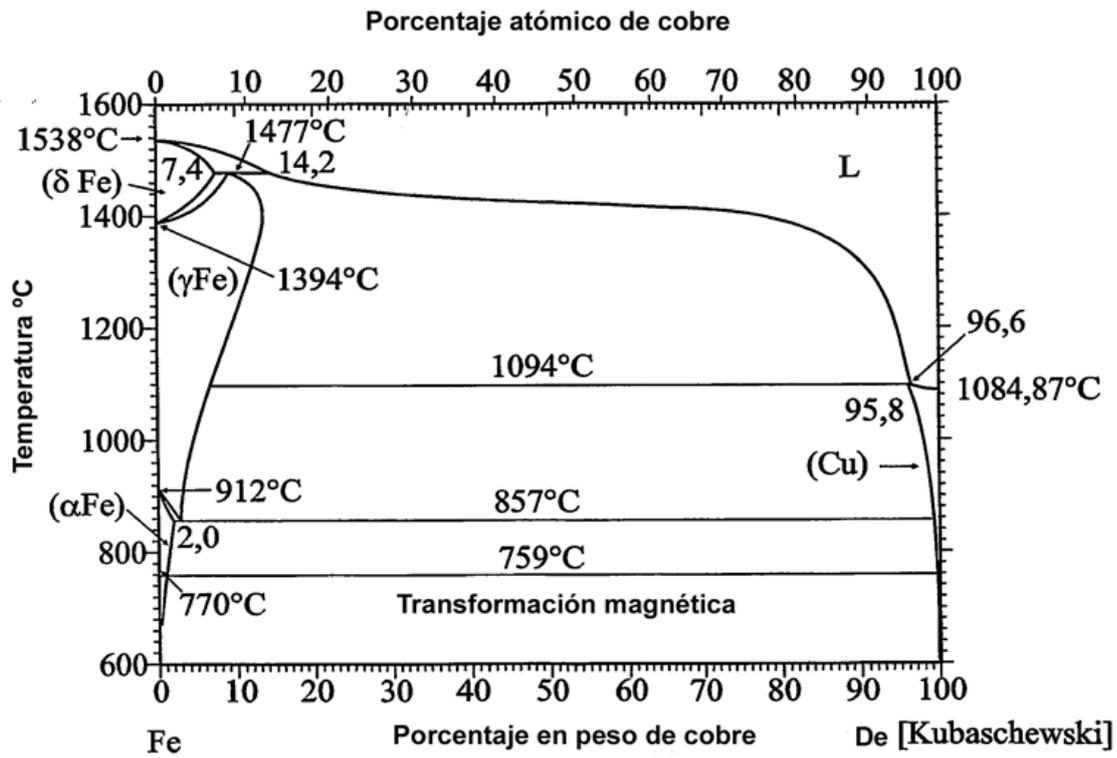
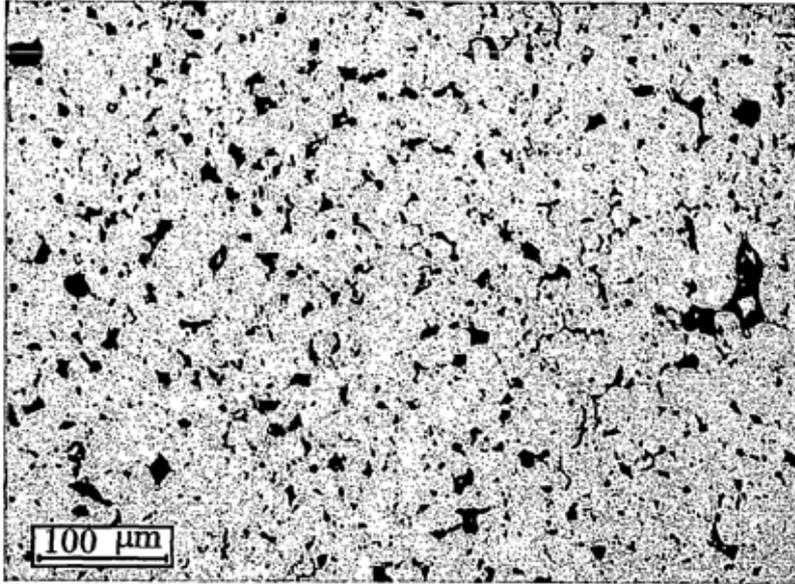
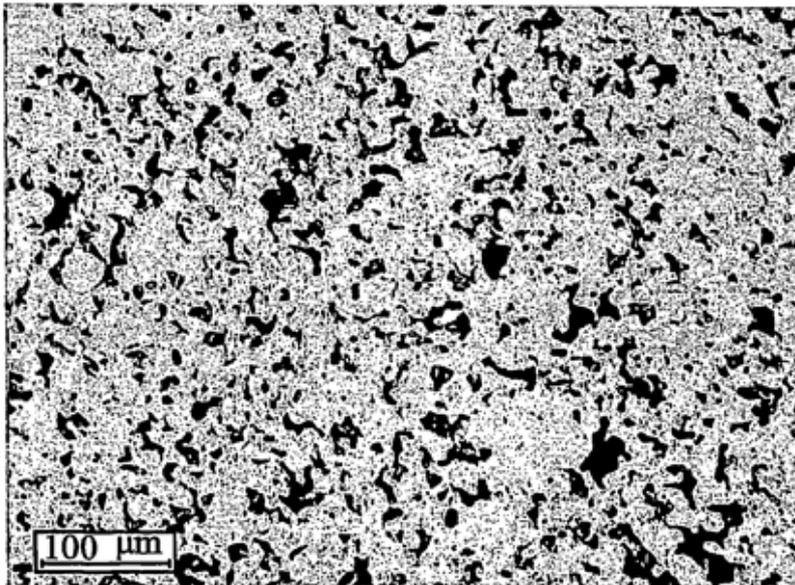


Fig. 2A



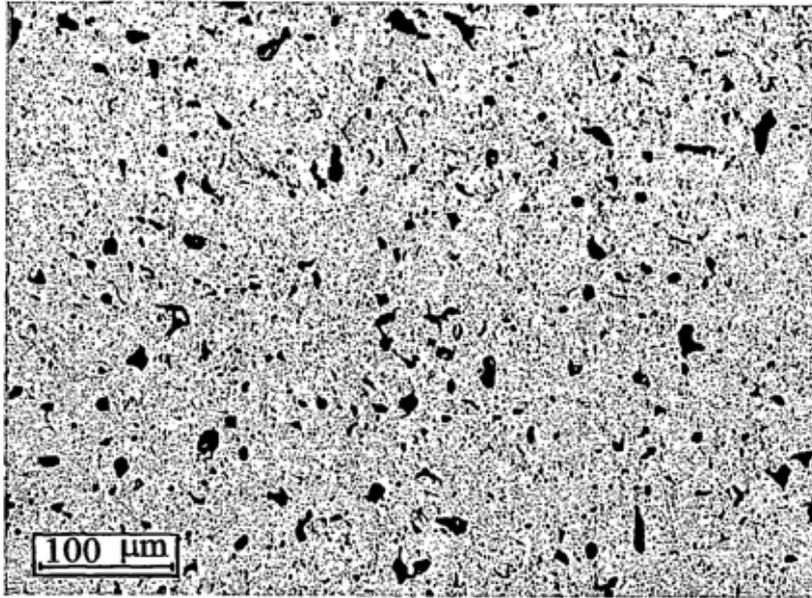
22Cr + 5,5Al +
10Cu + Fe

Fig. 2B



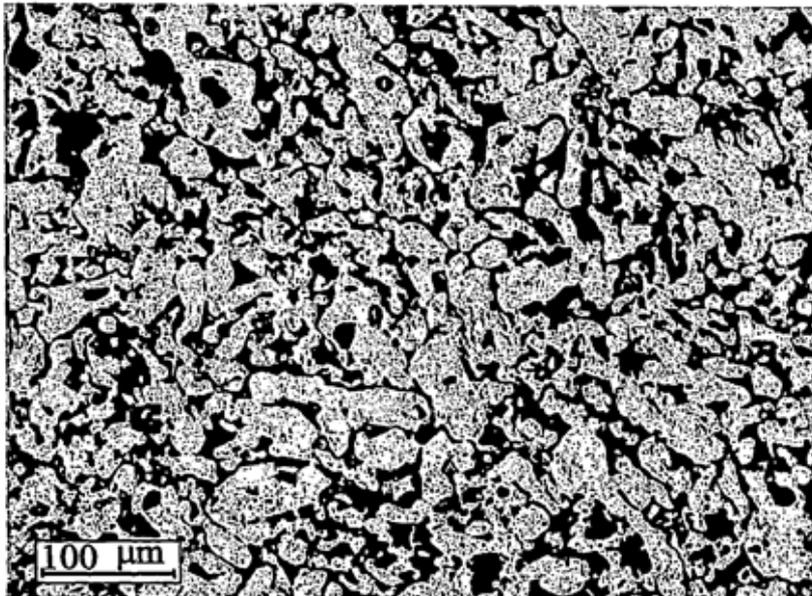
22Cr + 5,5Al + Fe

Fig. 3A



22Cr + 5,5Al +
18Ni + 8Cu + Fe

Fig. 3B



22Cr + 5,5Al +
18Ni + Fe