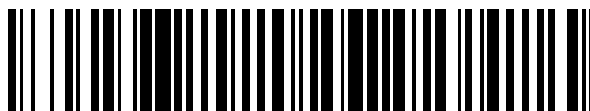


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 418 135**

51 Int. Cl.:

C22C 38/54 (2006.01)

C22C 38/44 (2006.01)

C22C 38/56 (2006.01)

C23C 4/08 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2009 E 09152975 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2224031**

54 Título: **Aleación resistente al desgaste**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.08.2013

73 Titular/es:

MEC HOLDING GMBH (100.0%)

Messer-Platz 1

65812 Bad Soden , DE

72 Inventor/es:

HEATH, GARY ROBERT

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 418 135 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

Aleación resistente al desgaste

La invención se refiere a un material que comprende una aleación basada en hierro que contiene C, B, Cr, Ni, Si y Mo.

5 El material o la aleación se pueden utilizar para la producción de productos conformados, productos moldeados por colada, revestimientos, componentes, componentes revestidos, alambres, electrodos, polvos y mezclas en polvo.

En la industria existe la necesidad de un material de aleación que presente una excelente resistencia frente al desgaste y la corrosión y de bajo coste.

10 Hace tiempo se conoce la utilización de aleaciones basadas en níquel con adición de cromo y molibdeno para protegerlas contra el desgaste y la corrosión. Estas aleaciones se describen, por ejemplo, en las patentes US 6.027.583 A, US 6.187.115 A y US 6.322.857 A.

El documento EP 1 788 104 A1 describe un material para producir componentes o revestimientos adaptados de alto desgaste y aplicaciones de alta resistencia. El material comprende una aleación basada en níquel con adición de partículas duras, tales como WC.

Los elementos Ni y W son caros y se buscan alternativas.

15 Las aleaciones autofundentes basadas en hierro constituyen un grupo alternativo de materiales más baratos, pudiendo encontrarse muchos materiales con una resistencia razonable al desgaste.

20 Una aleación basada en hierro de este tipo se conoce del documento DE 197 33 306 C1. En éste se describe un material de revestimiento térmico basado en hierro. La aleación se utiliza como material de adición en forma de mezcla, aleación atomizada con gas, polvo de metal aglomerado, alambre con núcleo de carga, tira con núcleo de carga, tira sinterizada o electrodo de barra revestido por moldeo por colada y utilizado para el revestimiento térmico de componentes expuestos a la fricción. Una composición preferente de la aleación para aplicar una capa de baja fricción y bajo desgaste para un componente de deslizamiento junto con una buena fatiga y resistencia al impacto es la siguiente (en peso): del 20-25% de Mn, del 13-20% de Cr, del 0,1-2% de Ni, del 3-6% de W, del 0,1-0,15% de C, del 1,5-2,5% de B, siendo el resto Fe. Otra composición preferente de la aleación para aplicar una capa de baja fricción con una gran resistencia a la abrasión y una mayor capacidad de carga térmica es la siguiente (en peso): del 18-25% de Mn, del 13-25% de Cr, del 0,1-2% de Ni, del 3-5% de W, del 0,1-0,15% de C, del 4-6% de B, siendo el resto Fe.

30 El documento DE 199 01 170 A1 describe otra aleación de hierro con un alto contenido en carbono, boro, vanadio, cromo, molibdeno y níquel. Se propone la siguiente composición(en peso): del 2,0-4,0% de C, del 2,0-4,5% de B, del 0,5-3,5% de Si, del 6,0-15,0% de Cr, del 1,5-7,5% de Mo, del 6,0-14,0% de V, del 0-3,0% de W, del 0-1,5% de Mn, del 0-2,0% de Cu, del 2,0-7,0% de Ni, siendo el resto Fe e impurezas. La aleación se utiliza como capa interna dura para cilindros de metal obtenidos mediante moldeo por centrifugación o prensado isostático en caliente.

El documento CA 2 416 950 A1 describe un material para fabricar componentes y herramientas de uso a temperaturas elevadas que tiene una aleación basada en hierro con C, Si, Mn, Cr, Ni y N en determinadas concentraciones. La aleación se conforma en frío hasta un grado de dureza de al menos 230 HB.

35 Sin embargo, siguen existiendo dos problemas con estas aleaciones basadas en hierro. En primer lugar, la resistencia al desgaste de estas aleaciones basadas en Fe es todavía inferior al de las aleaciones basadas en Ni con WC. Para acercarse a estas características, la aleación de base debe utilizar elementos de aleación costosos, como son W, Nb, o añadir grandes partículas de WC. Estos elementos de aleación aumentan el precio y endurecen mucho el material (superior a 65 HRC), lo que causa problemas adicionales de procesamiento y aplicación, apareciendo agrietamientos.

40 En segundo lugar, los materiales basados en Fe no tienen la buena resistencia a la corrosión de las aleaciones basadas en Ni, en particular en entornos de corrosión mixta.

Así, el objeto de la invención es proporcionar un material alternativo más barato que sea adecuado para producir componentes o revestimientos de alta resistencia al desgaste y también química.

45 Este objeto se consigue con un material que comprende una aleación que contiene del 13 al 16 por ciento en peso de níquel (Ni), del 13,5 al 16,5 por ciento en peso de cromo (Cr), del 0,5 al 3 por ciento en peso de molibdeno (Mo), del 3,5 al 4,5 por ciento en peso de silicio (Si), del 3,5 al 4 por ciento en peso de boro (B), del 1,5 al 2,1 por ciento en peso de carbono (C) y del 0,2 al 0,5 por ciento en peso de cobre (Cu) y que opcionalmente puede contener del 0,2-0,5 por ciento y menos del 1 por ciento de vanadio, siendo el resto hierro (Fe).

50 Se ha descubierto que estas aleaciones basadas en hierro con C, B, Cr, Ni, Si y Mo tienen una mayor resistencia al desgaste y sorprendentemente mayor resistencia química.

El material comprende una aleación basada en hierro junto con los otros componentes C, B, Cr, Ni, Si y Mo. El material incluye la aleación pura y revestimientos con una composición de la aleación.

ES 2 418 135 T3

La aleación sólo contiene como componentes principales C, B, Cr, Ni, Si y Mo además del componente principal Fe y, opcionalmente, puede contener cobre y vanadio. En general, la aleación contiene trazas o cantidades menores de otros elementos que habitualmente son impurezas comunes.

5 La aleación es útil para producir bien revestimientos sobre un sustrato metálico o para fabricar productos conformados, productos moldeados por colada, revestimientos, componentes, componentes revestidos, alambres, electrodos o polvos.

10 En general, la aleación incluye del 13 al 16 por ciento en peso (% en peso) de níquel (Ni), del 13,5 al 16,5 por ciento en peso de cromo (Cr), del 0,5 al 3 por ciento en peso de molibdeno (Mo), del 3,5 al 4,5 por ciento en peso de silicio (Si), del 3,5 al 4 por ciento en peso de boro (B) y del 1,5 al 2,1 por ciento en peso de carbono (C), siendo el resto hierro (Fe) y posibles impurezas.

Normalmente existen impurezas que, en general, son inevitables. El contenido de impurezas en la aleación es normalmente inferior al 1 por ciento en peso, preferentemente inferior al 0,5 por ciento en peso y en especial inferior al 0,2 por ciento en peso. Todos los porcentajes en peso indicados son con respecto al peso total de la composición, que es del 100 por ciento en peso.

15 Una composición preferente de la aleación es del 13 al 14 por ciento en peso de níquel (Ni), del 14 al 16 por ciento en peso de cromo (Cr), del 1 al 3 por ciento en peso de molibdeno (Mo), del 3,5 al 4,5 por ciento en peso de silicio (Si), del 3,5 al 4 por ciento en peso de boro (B), del 1,8 al 2,1 por ciento en peso de carbono (C) y del 0,2 al 0,5 por ciento en peso de cobre (Cu), siendo el resto hierro (Fe) y posibles impurezas.

20 La aleación tiene una resistencia a la corrosión inusualmente buena en condiciones mixtas de corrosión, donde la mayoría de los materiales resistentes al desgaste basados en Ni o Fe no son satisfactorios. Es de señalar que a la aleación basada en Fe no se añaden otras partículas duras para aumentar su dureza, como puede ser carburo de wolframio (WC).

25 En general, las aleaciones tienen una dureza en el rango de 35 HRC a 60 HRC, en particular en el rango de 55 HRC a 60 HRC, típicamente de alrededor de 58 HRC, que normalmente es baja para este material resistente al desgaste. Por tanto, existen ventajas de procesamiento y operación, ya que esta aleación es menos sensible al agrietamiento.

30 Aquí, la unidad "HR" es la llamada "dureza Rockwell". Existen varias escalas Rockwell para diferentes rangos de dureza. Las más comunes son la escala B (HRB), apropiada para metales blandos, y la escala C (HRC) para metales duros. El método para medir la dureza de acuerdo con Rockwell está especificado en la norma DIN EN ISO 6508-ASTM E-18. Los números de dureza Rockwell no son proporcionales a los valores de la dureza Vickers, pero existen tablas de conversión de acuerdo con las cuales el rango arriba dado de 35 a 60 HRC corresponde a una dureza Vickers de entre 345 y 780 HV/10.

En general, las aleaciones tienen un punto de fusión en el rango de 1.000 a 1.150°C, típicamente alrededor de 1.080°C. Esta temperatura de fusión es muy baja para una aleación de este tipo con estas características, lo que reduce el coste del procesamiento y proporciona ventajas de aplicación.

35 La aleación se produce de la forma convencional mediante la fusión de los componentes o la mezcla de polvos o compuestos.

La aleación se puede formar por colada para conformar productos de cualquier forma.

40 La aleación se utiliza para producir componentes o revestimientos de componentes que, generalmente, son sustratos o componentes de metal realizados especialmente en acero. Los componentes metálicos pueden ser rotores, casquillos, rodamientos, tornillos, cuchillas, etc.

45 Preferentemente, el material, en particular la aleación, se utiliza para producir alambres, alambres de carga, flejes, productos en cordón, electrodos, polvos, pastas, masas o materiales de barra vaciada que se utilizan, por ejemplo, para el vaciado en molde, soldaduras, soldadura por arco de transferencia de plasma (PTA), soldadura de refuerzo por plasma en polvo o soldadura por arco, soldadura dura, metalizado con llama, particularmente metalizado con llama de alta velocidad (HVOF), fusión por sinterización y procesos similares.

La invención también se refiere a un proceso para la aplicación de un material de acuerdo con la invención para la producción de revestimientos de alto grado de resistencia a la corrosión y al desgaste en una pieza de trabajo mediante un proceso de revestimiento térmico, donde el material de revestimiento en forma de polvo se alea y atomiza desde la fase fundida o a partir de la aglomeración de diversos polvos metálicos, aleados y no aleados.

50 Preferentemente, los revestimientos o las capas de protección de la aleación sobre componentes, en particular componentes metálicos, se producen mediante métodos convencionales, aplicando un polvo por medio de colada, moldeado, inmersión, atomización, rotación seguida de tratamiento de fusión térmico o por métodos térmicos, como metalizado con llama y preferentemente metalizado con llama de alta velocidad (HVOF), o mediante soldadura por arco

con transferencia de plasma. Estos métodos de revestimientos se describen, por ejemplo, en los documentos US 6.187.115A y US 6.322.857 A, que se pueden aplicar de modo análogo y que se incorporan aquí por referencia.

5 Tales revestimientos se producen según se ha indicado anteriormente por procesos térmicos utilizando materiales que contienen la aleación, como polvos, alambres, electrodos u otras formas convencionales, o mediante la aplicación de dos o más materiales de una composición diferente a la de la aleación final resultante, procedimiento donde los materiales vienen por separado o en mezcla, por ejemplo diferentes electrodos o polvos en mezcla, que proporcionan un revestimiento con la composición de la aleación.

10 Estos revestimientos o capas de protección sirven para proporcionar una protección ante el desgaste y la corrosión en la industria química, farmacéutica, del papel, del vidrio, la industria de producción de energía eléctrica, la industria del cemento, la industria de residuos y reciclaje, la industria de pasta y papel y la industria de procesamiento de plásticos. Los componentes revestidos también se utilizan, ventajosamente, en el sector de la exploración de petróleo y gas.

En general, el revestimiento tiene un espesor en el rango de 0,1 a 20 mm, preferentemente de 1 a 10 mm.

A continuación se explica la invención más en detalle con relación a una forma de realización y las figuras, que muestran:

15 Fig. 1: diagrama del grado de pérdida de volumen en un ensayo de abrasión estándar (ASTM G65) en función de la composición de la aleación;

Fig. 2: diagrama del grado de pérdida de peso en un ensayo de corrosión estándar en contacto con HCl en función del contenido de Ni de la aleación X5, y

20 Fig. 3: diagrama del grado de pérdida de peso en un ensayo de corrosión estándar en contacto con HNO₃ en función del contenido de Ni de la aleación de X5.

Ejemplo 1 (muestra X5)

Se prepara una serie de aleaciones mediante la fusión de elementos y componentes de metal obteniendo una fase fundida y produciendo dos polvos según la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

	Fe	C	Si	Cr	Ni	Mo	B
Polvo A	3,7	0,26	4,58	16,4	59,76	12,9	2,87
Polvo B	71,47	2,03	3,12	14,01	5,62	0	3,59

25 El polvo B (que es una aleación basada en Fe) se mezcló con porcentajes en peso variables del Polvo A (que es una aleación resistente al desgaste basada en Ni, también designada con el N° "53606") y después se fundió a 1.080°C. Se encontró que existía un porcentaje óptimo para el polvo A en referencia al desgaste y la corrosión, porcentaje que resultó ser del 10 al 40% en peso, los mejores resultados se obtuvieron con un 15% del polvo A mezclado con el polvo B.

30 Esto se ilustra en la Fig. 1. Las 3 curvas son los puntos de datos de la proporción de desgaste obtenidos con la misma mezcla fundida pero ensayada por el método según ASTM G65 en tres series de ensayo independientes (diferentes tiempos y lugares). La pérdida de volumen se muestra en el eje en [mm³] en función del contenido del polvo A (porcentaje en peso). Para las tres series de ensayo se obtuvo una pérdida de volumen baja característica y, por tanto, la mejor resistencia al desgaste, con aproximadamente un 15% del polvo A mezclado con el polvo B.

35 En lo que sigue a esta mezcla al 15% de la aleación del polvo A con el polvo B se denomina "X5". "X5" es una aleación basada en Fe que no contiene ninguna adición de otras partículas duras para aumentar la dureza, como puede ser carburo de wolframio (WC). La siguiente Tabla 2 muestra la composición de la aleación X5 en comparación con una aleación de Fe como la descrita en el documento DE 199 01 170 A1. Es evidente que el contenido de Ni de la aleación X5 es mayor y que su contenido en V es menor (es decir cero) y también son diferentes los niveles de carbono y cromo.

Tabla 2

	C	Si	Cr	Ni	Mo	B	V
X5	1,7	3,5	16,0	16,0	2,0	3,5	0
DE19901170A1	2,0-4,0	0,5-3,5	6,0-15	2,0-7,0	1,5-7,5	2,0-4,5	6,0-14,0

ES 2 418 135 T3

El resto es Fe en ambas aleaciones (en el caso de X5 el resto de Fe es del 57% en peso). La aleación X5 tiene una temperatura de fusión de 1.080°C y una baja dureza, de 58 HRC.

Ensayo de desgaste

- 5 En el ensayo de desgaste por abrasión de arena en rueda de goma según ASTM G65, después de 2.000 revoluciones de la rueda se registró el valor de desgaste estándar en una pérdida de 13,68 mm³. Este valor de resistencia al desgaste resultante es similar al del material resistente al desgaste basado en níquel llamado "12112", comercializado por Castolin Eutectic. Esta aleación 12112 es una mezcla de una matriz de aleación NiCrBSi 12496 con un 35% de WC, con la siguiente composición:

Tabla 3

	Fe	C	Cr	B	Ni	Si	Mo
Matriz 12496 de aleación	3,88	0,78	14,8	3,13	73,31	4,1	0

10

La aleación 12112 basada en Ni (=mezcla de la aleación 12496 con un 35% de WC) se ha comercializado durante al menos 20 años y se ha utilizado para producir placas de polvo fundido comercializadas bajo el nombre de CP 112, por Castolin Eutectic.

- 15 Es sorprendente el hecho de que la aleación X5 proporcione el mismo de resultado de resistencia al desgaste G85 que el fijado para 12112, lo cual constituye un avance, ya que la 12112 necesita una adición del 35% del costoso WC para obtener este valor y una cara matriz basada en Ni. La aleación X5 es un producto basado en Fe y no contiene WC.

Ensayos de corrosión

- 20 Para los ensayos de corrosión se prepararon muestras de forma esencialmente cilíndrica mediante fusión del material de ensayo en crisoles cerámicos y se cortaron en rodajas con dos superficies circulares expuestas. Se registró la medida del peso y el área superficial.

Los materiales de ensayo son el polvo B basado en Fe arriba mencionado (Tabla 1) y el polvo A de Ni (Tabla 1, N° 53606), así como polvos de aleaciones estándar basados en Ni conocidas como "12496" y "12497" (una pequeña modificación química de la aleación 12496). Dichos polvos basados en Ni se mezclaron con el polvo B basado en Fe (Tabla 1) en diversas proporciones de mezcla.

- 25 Las rodajas de la muestra se expusieron a HCl (33%), HNO₃ (55%), H₂SO₄ (96%) y ácido acético (80%) y se midió la pérdida de peso después de 24 h, 48h y 120h. Se determinó la resistencia a la corrosión como pérdida específica de peso (pérdida de peso en mg por cm² y durante 24h).

- 30 El diagrama de la Fig. 2 representa los resultados del ensayo de corrosión de tres series de ensayo para diferentes composiciones expuestas a HCl (33%). Las tres curvas representan los datos de pérdida de peso obtenidos en los ensayos de corrosión según se ha explicado arriba. La pérdida de peso se indica en el eje Y en [mg/(cm² x h)] en función de la fracción del polvo A basado en Ni respectivo de la mezcla de polvos para la preparación de las muestras.

- 35 El diagrama de la Fig. 3 ilustra los resultados del ensayo de corrosión de tres series de ensayo de diferentes aleaciones expuestas a HNO₃ (55%). Las tres curvas representan los datos de pérdida de peso obtenidos de los ensayos de corrosión arriba explicados. La pérdida de peso se indica en el eje Y en [mg/(cm² x h)] en función del contenido del polvo A respectivo basado en Ni de la mezcla de polvos para la preparación de las muestras.

Los resultados son los siguientes:

- Las aleaciones basadas en Ni (A, 12496, 12497) muestran una buena resistencia a la corrosión por HCl, las basadas en Fe (polvo B) no. Al aumentar el contenido en polvo basado en Ni en las respectivas mezclas de polvo, aumenta la resistencia a la corrosión por HCl.
 - La aleación basada en Fe (B) muestra una buena resistencia a la corrosión por HNO₃. Cuando aumenta el contenido en polvo basado en Fe en las correspondientes mezclas de polvo, aumenta la resistencia a la corrosión por HNO₃.
 - Las aleaciones basadas en Ni y Fe son resistentes frente al ácido acético y H₂SO₄.
 - Mediante la adición de polvos basados en Ni (A, 12496, 12497) al polvo B se mejora la resistencia a la corrosión por HCl, pero se reduce la resistencia frente a HNO₃. La mejor proporción se consigue con un porcentaje del polvo basado en Ni del 5-15% como se puede observar en las Fig. 2 y 3.
- 45

ES 2 418 135 T3

La composición óptima de la mezcla de aleación del polvo basada en Ni con el polvo B basado en Fe es del 15% (en peso del polvo basado en Ni) para HCl y HNO₃ utilizando el polvo A como mejor fuente de aleación basada en Ni. Esta mezcla 15%/85% proporciona la composición de X5 de acuerdo con la realización preferente de la invención. Esta composición X5 también proporciona los resultados G65 más bajos de resistencia al desgaste.

REIVINDICACIONES

1. Material que comprende una aleación que incluye del 13 al 16 por ciento en peso de níquel (Ni), del 13,5 al 16,5 por ciento en peso de cromo (Cr), del 0,5 al 3 por ciento en peso de molibdeno (Mo), del 3,5 al 4,5 por ciento en peso de silicio (Si), del 3,5 al 4 por ciento en peso de boro (B) y del 1,5 al 2,1 por ciento en peso de carbono (C) y, opcionalmente, del 0,2 al 0,5 por ciento de cobre y menos del 1 por ciento de vanadio, siendo el resto hierro (Fe).
2. Material según la reivindicación 1, caracterizado porque la aleación no contiene ningún otro elemento excepto impurezas.
3. Material según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la aleación tiene una composición del 13 al 14 por ciento en peso de níquel (Ni), del 14 al 16 por ciento en peso de cromo (Cr), del 1 al 3 por ciento en peso de molibdeno (Mo), del 3,5 al 4,5 por ciento en peso de silicio (Si), del 3,5 al 4 por ciento en peso de boro (B), del 1,8 al 2,1 por ciento en peso de carbono (C) y del 0,2 al 0,5 por ciento en peso de cobre (Cu), siendo el resto hierro (Fe).
4. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la aleación tiene una dureza inferior a 60 HRC.
5. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la aleación tiene un punto de fusión inferior a 1.150°C.
6. Material según cualquiera de las reivindicaciones, caracterizado porque la aleación está en forma de polvo o de alambre o la aleación es un revestimiento sobre un sustrato metálico.
7. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la aleación no contiene ninguna partícula dura preformada, en particular de carburo de wolframio.
8. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la aleación contiene menos del 1 por ciento en peso de vanadio, preferentemente la aleación no contiene vanadio.

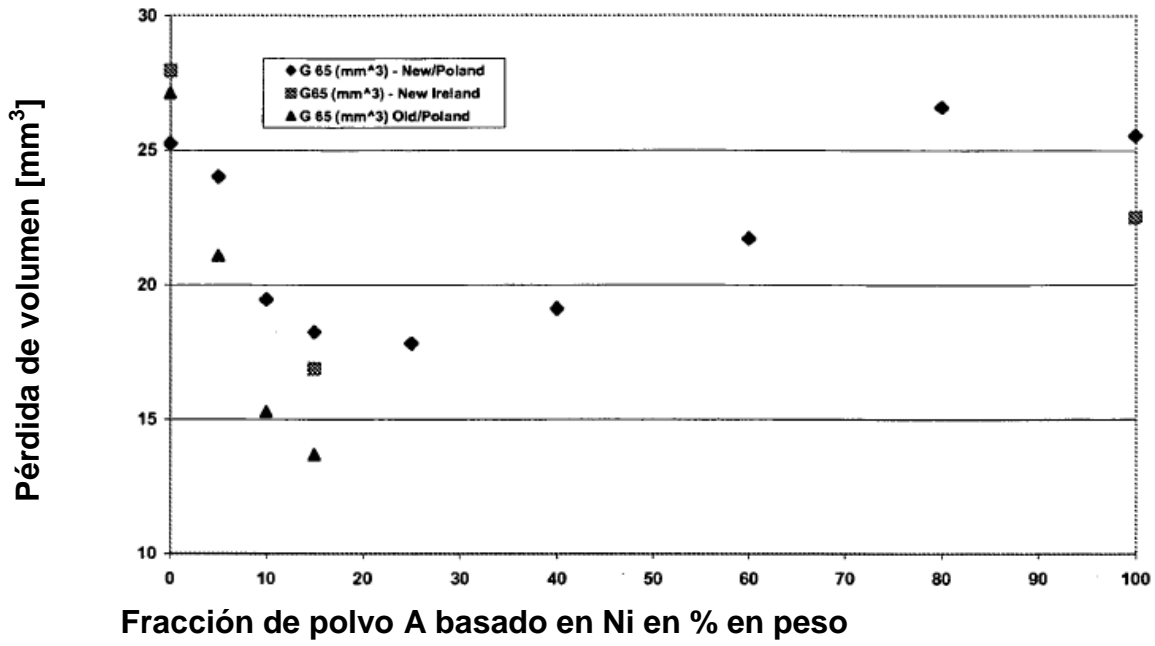


Fig. 1

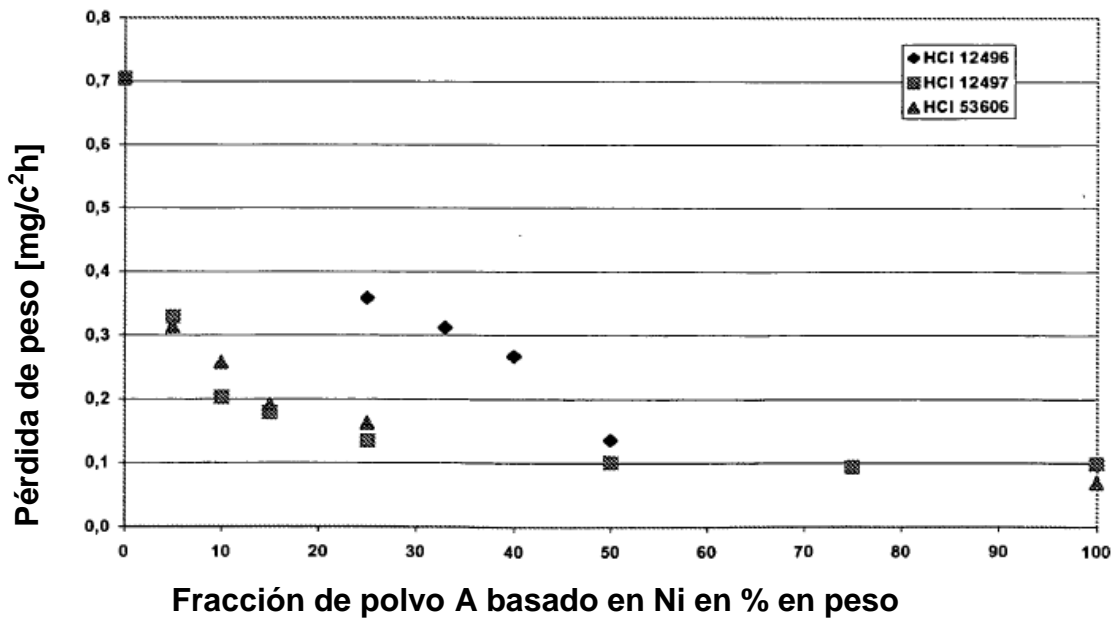


Fig. 2

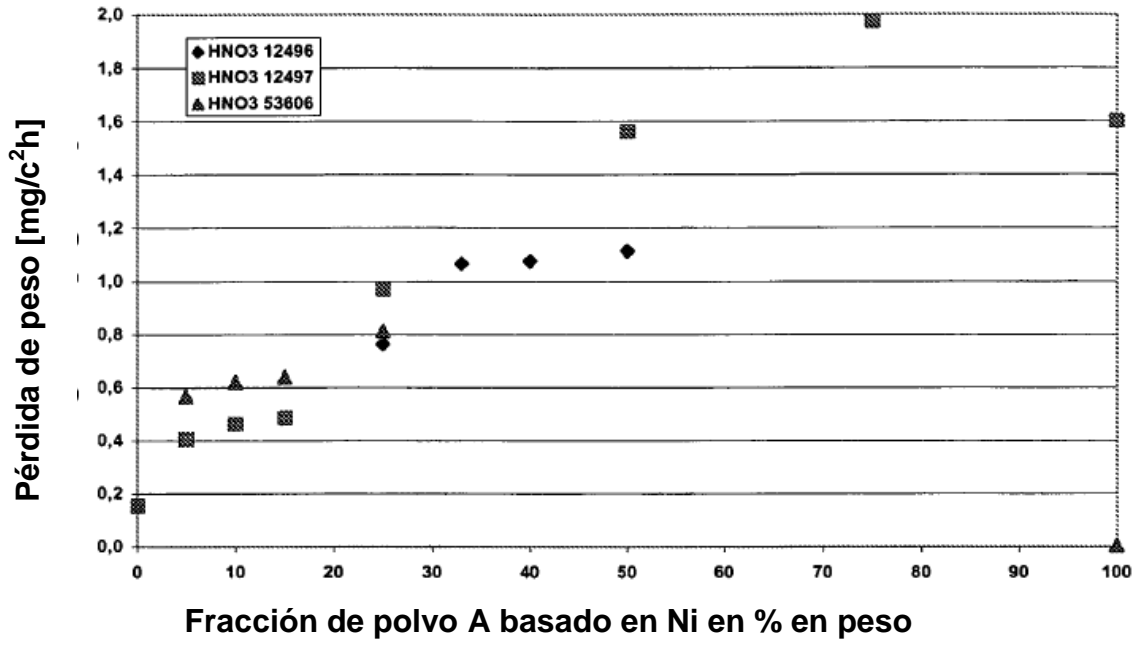


Fig. 3