

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 752**

51 Int. Cl.:

B22F 3/10 (2006.01)

C22C 26/00 (2006.01)

C22C 29/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2010 E 10179490 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015 EP 2433727**

54 Título: **Método para producir un cuerpo compuesto sinterizado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2015

73 Titular/es:

**SANDVIK INTELLECTUAL PROPERTY AB
(100.0%)
811 81 Sandviken, SE**

72 Inventor/es:

**SMITH, JANE;
CHAN, PETER y
CARPENTER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 535 752 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

Método para producir un cuerpo compuesto sinterizado

La presente invención se refiere a un método para producir un cuerpo compuesto sinterizado resistente al desgaste que comprende partículas de nitruro de boro cúbico dispersadas en una matriz de carburo cementado.

5 Antecedentes

Los carburos cementados poseen una combinación única de dureza, tenacidad y resistencia al desgaste. Por consiguiente, se usan extensamente en aplicaciones industriales tales como herramientas de corte, matrices de estirado y piezas de desgaste. Los carburos cementados generalmente comprenden partículas de carburo tales como carburo de wolframio, carburo de vanadio, carburo de titanio, carburo de tantalio, carburo de molibdeno, 10 carburo de zirconio, carburo de niobio y/o carburo de cromo. Estas partículas de carburo están unidas entre sí por medio de un metal tal como cobalto, níquel, hierro y aleaciones de los mismos. El metal de unión típicamente está en el intervalo del 3 al 40 por ciento en peso. Las piezas generalmente se producen sinterizando el carburo cementado a temperaturas del orden de 1400°C y mayores para producir cuerpos sin porosidad de densidad completa.

15 El nitruro de boro cúbico (cBN) es un material superduro solo superado en dureza por el diamante, y se usa ampliamente en aplicaciones tales como herramientas de mecanizado, por ejemplo muelas, herramientas de corte etc. El cBN se crea en condiciones de temperatura y presión elevadas y el material es cristalográficamente estable a temperaturas por debajo de 1400°C. Se conocen de antemano materiales compuestos de carburo cementado-cBN que consisten en partículas de cBN dispersadas en una matriz de carburo cementado. En general, estos materiales 20 compuestos se fabrican usando técnicas de sinterización a alta presión para evitar la formación del polimorfo hexagonal de baja dureza de nitruro de boro (hBN). Sin embargo, las rutas de fabricación que implican tales técnicas de sinterización son caras, lo que ha dado como resultado un intento de desarrollar técnicas más baratas.

El documento EP 0 774 527 describe la fabricación de materiales compuestos de WC-Co-cBN usando calentamiento por resistencia directa y sinterización presurizada. "Making durometal even harder with dispersed CBN", Metal 25 Powder Report, Vol. 62, Issue 6, junio 2007, p. 14-17, describe una técnica de calentamiento alternativo por resistencia directa, Field Assisted Sintering Technology. Sin embargo, los equipos usados en tales métodos de producción son adecuados solo para volúmenes de lote pequeños, dando como resultado altos costes de producción.

30 El documento EP 0 256 829 describe un material de carburo cementado abrasivo y resistente al desgaste que contiene nitruro de boro cúbico y la fabricación del mismo. Sin embargo, los métodos descritos son aún comparativamente caros o no pueden proporcionar las propiedades deseadas de un cuerpo compuesto sinterizado.

El documento JP 57123952 describe una aleación de carburo cementado sinterizado basado en carburo de wolframio que comprende del 2 al 20% en peso de nitruro de boro cúbico. El método usado para la fabricación de la 35 aleación de carburo cementado sinterizado usa temperaturas que son de 1400°C o superiores. Por lo tanto, los métodos descritos son aún comparativamente caros o no pueden proporcionar las propiedades deseadas para un cuerpo compuesto sinterizado.

Compendio

Un objeto de la invención es proporcionar un método rentable para producir un cuerpo compuesto sinterizado que comprende partículas de nitruro de boro cúbico dispersadas en una matriz de carburo cementado.

40 Se ha encontrado que el objetivo anterior puede satisfacerse por un método para producir un cuerpo compuesto sinterizado que comprende sinterizar una mezcla que comprende partículas de nitruro de boro cúbico y un polvo de carburo cementado a una temperatura de sinterización por debajo de 1350°C sin aplicar presión.

Se ha encontrado que el objetivo anterior se satisface mediante un cuerpo compuesto sinterizado que comprende una matriz de carburo cementado con partículas discretas de nitruro de boro cúbico dispersadas por toda la matriz 45 de carburo cementado en la que el contenido de partículas de nitruro de boro cúbico es del 4% en peso o menor.

Descripción detallada

De acuerdo con la presente invención se proporciona un método para producir un cuerpo compuesto sinterizado que comprende sinterizar una mezcla que comprende partículas de nitruro de boro cúbico y un polvo de carburo 50 cementado a una temperatura de sinterización por debajo de 1350°C sin aplicar presión. Por la expresión "sin aplicar presión" se entiende en la presente memoria una presión igual a una presión atmosférica o menor.

Se encontró que podía conseguirse una matriz de carburo cementado densificado con partículas discretas de nitruro de boro cúbico por toda la matriz usando sinterización sin presión, es decir, sin aplicar presión por medio de un gas, medios mecánicos, u otros medios, a una temperatura de sinterización por debajo de 1350°C. Por lo tanto, la sinterización puede realizarse en un horno de sinterización a vacío convencional, es decir, con elementos de

5 calentamiento eléctricos convencionales que transfieren el calor a la mezcla por convección y radiación, y una presión de gas igual a o menor que la presión atmosférica. Bastante sorprendentemente, se encontró que la temperatura de sinterización para un carburo cementado podía reducirse significativamente con la introducción de partículas de nitruro de boro cúbico en la mezcla de carburo cementado obteniéndose aún un cuerpo sinterizado completamente densificado. Además, el cuerpo sinterizado tiene una resistencia al desgaste superior.

Adecuadamente, el cuerpo compuesto sinterizado tiene una densidad de al menos un 99% de la densidad teórica para el material sinterizado.

Las etapas de procesamiento adecuadas comprenden:

- 10 - mezclar los polvos adecuados usando mezcla en seco usando un equipo de proceso de polvo tal como una mezcladora Oblicone, de tipo γ o Lodige
- compactación para formar cuerpos verdes, por ejemplo, por técnicas de presión convencionales, tales como uniaxial, extrusión, bolsa seca, etc.
- sinterizar los cuerpos verdes sobre una barrera adecuadamente revestida en bandejas de grafito.

Como una etapa de proceso opcional la mezcla se compacta usando presión en frío antes de la sinterización.

15 El ciclo de sinterización está adecuadamente de acuerdo con un horno de tamaño convencional, pero con una temperatura de sinterización especialmente baja, preferiblemente al menos 50°C por debajo de la temperatura de sinterización nominal para la calidad de carburo cementado respectiva.

Un ciclo de sinterización ejemplar, de aproximadamente 12 h de duración, comprende:

- 20 - etapa 1: des-lubricación en atmósfera de hidrógeno, incluyendo calentamiento y mantenimiento, por ejemplo, durante aproximadamente 1 h a 450°C
- etapa 2: pre-sinterización a vacío + presión parcial de argón, incluyendo rampa ascendente de temperatura hasta la temperatura de sinterización con un tiempo de rampa de, por ejemplo, 1 h
- etapa 3: sinterización en atmósfera de argón, por ejemplo, durante 1 h
- etapa 4: enfriamiento en atmósfera de argón, por ejemplo, durante aproximadamente 7 horas.

25 Adecuadamente, la sinterización se realiza a una presión de menos de 200 mbar, preferiblemente menos de 100 mbar.

En una realización, la sinterización se realiza a un vacío de menos de 1 mbar, preferiblemente menos de 10^{-3} mbar.

En una realización, la temperatura de sinterización es de 1340°C o menor.

30 La temperatura de sinterización preferiblemente está por encima de 1200°C, más preferiblemente por encima de 1250°C. Si la temperatura de sinterización es demasiado baja, los cuerpos resultantes tienen poros en una cantidad que afecta negativamente a la dureza y, por lo tanto, a las propiedades de desgaste. Una porosidad mínima puede ser aceptable, puesto que esta no afecta adversamente a la dureza. Sin embargo, se prefiere que la temperatura de sinterización se elija para conseguir cuerpos completamente densificados.

35 Un tiempo de sinterización adecuado es entre 20 y 120 minutos. Sin embargo, el tiempo de sinterización se ajusta adecuadamente con respecto al tamaño del lote, el equipo de sinterización, la composición del carburo cementado etc., para conseguir cuerpos sinterizados densos, mientras que al mismo tiempo se evita la transformación de cBN en hBN.

En una realización, la sinterización se realiza en un horno de sinterización a vacío.

40 En una realización, el cuerpo compuesto sinterizado se trata adicionalmente por prensado isostático en caliente o post-prensado isostático en caliente usando una presión de menos de 200 bar. La temperatura es adecuadamente menor que 1400°C. El tratamiento puede estar incluido en el ciclo de sinterización, por ejemplo, como una etapa de prensado isostático en caliente directamente después de la sinterización de acuerdo con la invención, pero antes del enfriamiento. La sinterización que precede el tratamiento adicional consigue un cuerpo densificado con porosidad cerrada. Alternativamente, el tratamiento se realiza como un tratamiento separado después de un ciclo de sinterización completo.

45 Se prefiere que la mezcla comprenda una cantidad de partículas de nitruro de boro cúbico del 4% en peso o menor.

En una realización, la mezcla comprende una cantidad de partículas de nitruro de boro cúbico de entre 0,1 y 1,2% en peso.

- En otra realización la mezcla comprende una cantidad de partículas de nitruro de boro cúbico de entre 2,5 y 3,5% en peso.
- 5 En una realización, las partículas de nitruro de boro cúbico están revestidas con una capa fina que comprende un elemento metálico. Adecuadamente, el espesor de la capa es entre 0,1 y 50 μm . En una realización ejemplar la capa comprende titanio.
- En una realización alternativa, las partículas de nitruro de boro cúbico no están revestidas.
- La cantidad de fase aglutinante en el polvo de carburo cementado adecuadamente está en la región del 3 al 40% en peso. Preferiblemente, la fase aglutinante comprende cobalto, hierro, o níquel, o mezclas de los mismos.
- 10 En una realización preferida, la cantidad de fase aglutinante en el polvo de carburo cementado es entre 6 y 16% en peso.
- Preferiblemente, la fase dura del carburo cementado comprende al menos un 70% en peso de carburo de wolframio.
- En una realización, la cantidad de carburo de wolframio en el polvo de carburo cementado está en el intervalo de 80 a 94% en peso.
- En una realización preferida, el polvo de carburo cementado comprende carburo de wolframio y cobalto.
- 15 Se ha encontrado que una razón cBN/Co demasiado alta puede tener efectos indeseados por aglomerado y posterior reparto durante la sinterización.
- En una realización, la razón en peso de cBN/Co es menor que 0,35, preferiblemente en el intervalo 0,25-0,35.
- En otra realización, la razón en peso de cBN/Co está en el intervalo 0,01-0,03.
- En otra realización más, la razón en peso de cBN/Co está en el intervalo 0,06-0,08.
- 20 El cuerpo compuesto sinterizado de acuerdo con la presente invención comprende una matriz de carburo cementado con partículas discretas de nitruro de boro cúbico dispersadas por toda la matriz de carburo cementado en la que el contenido de partículas de nitruro de boro cúbico es del 4% en peso o menor.
- Adecuadamente, el cuerpo compuesto sinterizado tiene una matriz de carburo cementado totalmente densificada.
- 25 Sorprendentemente, se ha encontrado que las características de desgaste mejoraban con la disminución del contenido de partículas de nitruro de boro cúbico hasta un cierto nivel.
- En una realización, el cuerpo compuesto sinterizado tiene un contenido de partículas de nitruro de boro cúbico entre 0,1 y 1,2% en peso. Un intervalo preferido es entre 0,6 y 1,0% en peso de partículas de nitruro de boro cúbico en el cuerpo compuesto sinterizado.
- 30 Las partículas de nitruro de boro cúbico preferiblemente tienen un tamaño de partícula entre 1 y 100 μm . En una realización las partículas de nitruro de boro cúbico tienen un tamaño de partícula promedio entre 1 y 25 μm . En una realización alternativa las partículas de nitruro de boro cúbico tienen un tamaño de partícula promedio entre 12 y 35 μm , preferiblemente entre 14 y 25 μm .
- En una realización, el carburo cementado comprende una fase dura que comprende carburo de wolframio y una fase aglutinante que comprende cobalto, hierro, o níquel, o mezclas de los mismos. Otros elementos de aleación en la fase aglutinante, tales como cromo y/o molibdeno, pueden ser adecuados en ciertas aplicaciones, por ejemplo, cuando es ventajosa una resistencia a la corrosión mejorada. Adecuadamente, el contenido de cromo y/o molibdeno es entre 12 y 16% en peso de la fase aglutinante.
- 35 En una realización ejemplar, una fase aglutinante resistente a la corrosión consiste en níquel, cromo y molibdeno.
- En una realización, el carburo cementado comprende entre 80 y 94% en peso de carburo de wolframio y entre 6 y 16% en peso de fase aglutinante, que preferiblemente comprende cobalto.
- 40 Adecuadamente, el tamaño de grano de las partículas de carburo de wolframio está en el intervalo de 0,1 a 15 μm .
- La presente invención también se refiere a un cuerpo compuesto sinterizado que puede obtenerse por el método.
- La presente invención también se refiere al uso del cuerpo compuesto sinterizado como una pieza de desgaste.
- 45 En una realización, el cuerpo compuesto sinterizado se usa en forma de una preforma de estabilización de petróleo y gas.

En otra realización, el cuerpo compuesto sinterizado se usa como una pieza de inserción en una broca de rodillos cónicos.

EJEMPLO 1

- 5 Se fabricaron calidades de material compuesto de carburo cementado/cBN con composiciones como las de la Tabla 1 de acuerdo con el proceso de la invención usando WC con un tamaño de grano sometido a análisis de tamaño con un sub-tamiz Fisher de aproximadamente 3 μm . El tiempo a la temperatura de sinterización era de aproximadamente 1 h.

Tabla 1.

Muestra	A	B	C	D	referencia
WC	resto	resto	resto	resto	resto
Co (% p)	11	11	11	11	11
cBN (d50, μm)	20	20	20	15-20	---
cBN (% p)	0,8	0,2	3	0,8	0
revestimiento de cBN	Ti	Ti	Ti	---	---
temperatura de sinterización ($^{\circ}\text{C}$)	1300	1300	1300	1300	1410
d WC (μm)	3	3	3	3	3

- 10 Se ensayaron probetas de ensayo de material compuesto de carburo cementado/cBN de calidad candidato para las propiedades físicas y microestructurales según la norma ISO4505. Los materiales se ensayaron también para la resistencia a la abrasión según la norma ASTM B611. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2.

Muestra	A	B	C	D	referencia
Hv30	1274	1298	644	1286	1250
densidad (g/cm^3)	13,99	14,34	12,88	14,04	14,44
Porosidad (ISO4505)	A02B00 C00	A02B00 C00	A02B00 C00	A02B00 C00	A02B00 C00
Número de Desgaste (ASTM B611)	10,3	8,5	9,7	10,4	6,0

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de producción de un cuerpo compuesto sinterizado que comprende partículas de nitruro de boro cúbico dispersadas en una matriz de carburo cementado caracterizado por sinterizar una mezcla que comprende partículas de nitruro de boro cúbico y un polvo de carburo cementado a una temperatura de sinterización por encima de 1200°C y por debajo de 1350°C a una presión igual a la presión atmosférica o menor, en el que la mezcla comprende una cantidad de partículas de nitruro de boro cúbico del 4% en peso o menor y en el que la presión de la sinterización es menor que 200 mbar.
2. Un método según la reivindicación 1 en el que la temperatura es 1340°C o menor.
- 10 3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que un tiempo de sinterización es entre 20 y 120 minutos.
4. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que la sinterización se realiza en un horno de sinterización a vacío.
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en el que el polvo de carburo cementado comprende una cantidad de fase aglutinante de entre 6 y 16% en peso.
- 15 6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en el que el polvo de carburo cementado comprende carburo de wolframio y cobalto.