

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 785**

51 Int. Cl.:

C22C 1/04	(2006.01)
C22C 27/04	(2006.01)
C22C 29/08	(2006.01)
C22C 1/05	(2006.01)
C22C 1/10	(2006.01)
C22C 29/06	(2006.01)
C23C 4/08	(2006.01)
C22C 27/06	(2006.01)
C23C 30/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2003 PCT/US2003/04708**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2003 WO03074216**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2003 E 03743678 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 1485220**

54 Título: **Polvo y recubrimiento resistentes a la corrosión**

30 Prioridad:

01.03.2002 US 87093

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2019

73 Titular/es:

**PRAXAIR S.T. TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
441 Sackett Point Road
North Haven, CT 06473, US**

72 Inventor/es:

**JAROSINSKI, WILLIAM JOHN CRIM y
TEMPLES, LEWIS BENTON**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 732 785 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 y recubrimiento resistentes a la corrosión

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a polvo de aleación de cromo-tungsteno o tungsteno-cromo para formar recubrimientos u objetos que tengan una excelente combinación de propiedades frente a la corrosión y desgaste.

10 **Técnica anterior**

Los metales y las aleaciones para recubrir superficies duras son muy conocidas desde hace tiempo. Por ejemplo, el metal cromo se ha usado como recubrimiento galvanizado durante muchos años para restaurar partes gastadas o dañadas a sus dimensiones originales, para aumentar la resistencia al desgaste y a la corrosión y para reducir la fricción. El galvanizado de cromo duro, sin embargo, tiene una serie de limitaciones. Cuando la configuración de la pieza se vuelve compleja, obtener un espesor uniforme del recubrimiento por electrodeposición es difícil. Un espesor no uniforme del recubrimiento necesita una amoladura hasta llegar a una configuración de la superficie acabada, que es tanto difícil como caro con cromo galvanizado. Estas desventajas surgen de la fragilidad y dureza inherentes del cromo. Además, el galvanizado del cromo tiene una velocidad de deposición relativamente baja y suele requerir una inversión de capital sustancial en un equipo de galvanoplastia. Además de esto, suele ser necesario aplicar uno o más recubrimientos inferiores, o utilizar procedimientos caros de limpieza y mordentado de superficies para preparar sustratos para la deposición del cromo. La eliminación de los baños de galvanoplastia usados aumenta, además, significativamente el coste del proceso.

Un método alternativo de deposición de metal cromo es mediante pulverización de metal tal como con una pistola de plasma o de detonación. Este método permite que el recubrimiento se aplique sobre casi cualquier sustrato metálico sin utilizar recubrimientos inferiores. La velocidad de deposición es muy alta minimizando la inversión de capital. Más aún, el espesor del recubrimiento se puede controlar al detalle de tal manera que cualquier acabado posterior pueda mantenerse a un mínimo. Y finalmente, el exceso de pulverizado puede recogerse y recuperarse fácilmente para controlar la contaminación de una manera simple.

Desafortunadamente, el cromo depositado con plasma no es tan resistente al desgaste a temperatura ambiente como el cromo galvanizado duro. Esto se debe a que la resistencia al desgaste de la chapa de cromo no es una propiedad inherente del cromo elemental, sino que se cree que surge principalmente de las impurezas y tensiones incorporadas en el recubrimiento durante la galvanoplastia. El cromo depositado con plasma es una forma más pura de cromo que carece de la resistencia al desgaste de la chapa de cromo dura; pero conserva las características de resistencia a la corrosión del cromo duro galvanizado.

Se pueden fabricar recubrimientos mejorados incorporando una dispersión de partículas de carburo de cromo en una matriz de cromo para la resistencia al desgaste. Los recubrimientos de este tipo se pueden hacer a partir de mezclas mecánicas de polvos. Sin embargo, existen ciertas limitaciones a la calidad de los recubrimientos hechos de ellos. La deposición tanto con plasma como con pistola de detonación da como resultado un recubrimiento con una estructura multicapa de laminillas o "salpicaduras" finas y solapadas. Cada salpicadura proviene de una sola partícula del polvo utilizado para producir el recubrimiento. Durante el proceso de deposición de recubrimiento hay poca, si la hubiera, combinación o aleación de dos o más partículas de polvo. Esto hace que algunas de las salpicaduras sean completamente de cromo y algunas sean completamente de carburo de cromo, controlándose la separación entre partículas mediante los tamaños de las partículas de polvo del cromo inicial y del carburo de cromo. J.F. Felton, en la patente US-3.846.084, describe un polvo en el que prácticamente cada partícula consiste en una mezcla de cromo y carburos de cromo. El polvo de esta patente produce un recubrimiento en donde cada salpicadura es una mezcla de cromo y carburos de cromo.

En US-A-4 519 840 se describen polvos resistentes a la corrosión útiles para la deposición a través de dispositivos de pulverización térmica, comprendiendo los polvos, en porcentaje en peso, 69 a 81 % de tungsteno, 2,1 a 5,4 % de cromo, 4,4 a 5,2 % de carbono, y un total de 10 a 20 % de cobalto más níquel.

Los recubrimientos de superficies duras también se pueden hacer utilizando estructuras de cobalto sinterizado que encapsulen partículas de carburo de tungsteno. Sin embargo, estas aleaciones tienen una porosidad excesivamente alta para algunas aplicaciones y están limitadas en su contenido de carburo de tungsteno.

Se han utilizado aleaciones que contienen carburos de tungsteno, cromo y níquel en el acabado de superficies duras. Por ejemplo, Kruske y col., en la patente US- 4.231.793, describen una aleación que contiene de 2 a 15 % en peso de tungsteno, 25 a 55 % en peso de cromo, 0,5 a 5 % en peso de carbono, y cantidades de hierro, boro, silicio y fósforo que no superan cada uno el 5 % en peso, siendo el resto níquel. De forma similar, S.C. DuBois, en la patente US-4.731.253, describe una aleación que contiene de 3 a 14 % en peso de tungsteno, 22 a 36 % en peso de cromo, 0,5 a 1,7 % en peso de carbono, 0,5 a 2 % en peso de boro, 1,0 a 2,8 % en peso, siendo el resto níquel.

65

5 S.C. DuBois describe otra aleación de acabado de superficies duras que contiene tungsteno y cromo en la patente US-5.141.571. El contenido de tungsteno de esta aleación es de 12 a 20 % en peso, el contenido de cromo es de 13 a 30 % en peso, y el contenido de carbono es de 0,5 a 1 % en peso. La aleación también contiene de 2 a 5 %, cada uno, de hierro, boro y silicio, siendo el resto níquel. Esta aleación de acabado de superficies duras contiene cristales de carburo de tungsteno y carburo de cromo incorporados.

10 Cabot Corporation (ahora Haynes Intl.) publicó un grupo de aleaciones resistentes a la corrosión denominado "Aleaciones Stellite" en su catálogo de 1982 titulado "Stellite Surfacing Alloy Powders" (Stellite es una marca registrada de Deloro Stellite Inc.). Las composiciones de las aleaciones Stellite descritas en esta referencia contienen de 0 a 15 % de tungsteno, de 19 a 30 % en peso de cromo, de 0,1 a 2,5 % en peso de carbono, hasta 22 % en peso de níquel, y cantidades de hierro, boro y silicio que no superan, cada uno, 3 % en peso, siendo el resto cobalto.

Sumario de la invención

15 La invención se refiere a un polvo resistente a la corrosión, según la reivindicación 1, útil para la deposición a través de dispositivos de pulverización térmica y se refiere a un recubrimiento resistente a la corrosión según la reivindicación 6.

El polvo resistente a la corrosión es útil para formar recubrimientos que tienen la misma composición.

20 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de barras de dureza Vicker HV300 que compara los recubrimientos de la invención con recubrimientos resistentes a la corrosión anteriores.

25 La Figura 2 es un gráfico de barras que compara los datos de la resistencia al desgaste de los recubrimientos de la invención con recubrimientos resistentes al desgaste y la corrosión comparativos.

La Figura 3 es un gráfico del porcentaje de carbono frente a la pérdida de volumen para los recubrimientos de la invención.

30 Descripción detallada

35 La aleación se basa en una gran concentración de cromo y tungsteno para una excelente resistencia a la corrosión y al desgaste. A menos que se indique específicamente de cualquier otra forma, esta especificación se refiere a todas las composiciones en porcentaje en peso. Los polvos que contienen menos de 27 % en peso de cromo tienen una resistencia a la corrosión inadecuada para muchas aplicaciones. Generalmente, el aumento de cromo aumenta la resistencia a la corrosión. Sin embargo, un exceso en los niveles de cromo de aproximadamente el 60 % en peso tiende a restar resistencia al desgaste del recubrimiento porque el recubrimiento se vuelve demasiado quebradizo.

40 De forma similar, el tungsteno, en cantidades de al menos aproximadamente el 30 % en peso, aumenta la dureza y contribuye a la resistencia al desgaste y puede mejorar la resistencia a la corrosión en varios entornos. Pero si la concentración de tungsteno supera el 60 % en peso, el polvo puede formar recubrimientos que tengan una resistencia a la corrosión inadecuada.

45 La concentración de carbono controla la dureza y las propiedades de desgaste de los recubrimientos formados con el polvo. Se necesita un mínimo de aproximadamente 1,5 % en peso de carbono para impartir una dureza adecuada al recubrimiento. Sin embargo, si el carbono supera el 6 % en peso de carbono, entonces la temperatura de fusión del polvo se eleva demasiado; y resulta demasiado difícil atomizar el polvo. Teniendo esto en cuenta, es más ventajoso limitar el carbono al 5 % en peso.

50 La matriz contiene un total mínimo de al menos 10 % en peso de cobalto y níquel. Esto facilita la fusión de la combinación de cromo/tungsteno/carbono que por sí solos formarían carburos que tendrían una temperatura de fusión demasiado elevada para su atomización. El aumento de la concentración de cobalto y níquel también tiende a aumentar la eficacia de deposición para la pulverización térmica del polvo. Debido a que los niveles totales de cobalto más níquel por encima de esta concentración tienden a ablandar el recubrimiento pero a limitar la resistencia al desgaste del recubrimiento, la concentración total de cobalto y níquel se mantiene mejor por debajo de aproximadamente el 40 % en peso. Además, la aleación puede contener solo cobalto, ya que los recubrimientos con solo cobalto (es decir, aproximadamente 10 a 30 % de cobalto) pueden formar polvos con resistencia a la corrosión adaptada a una aplicación específica. No obstante, para la mayoría de las aplicaciones, el cobalto y el níquel son intercambiables.

60 Curiosamente, esta combinación de cromo y tungsteno (formadores de carburo fuertes) y aproximadamente 1,5 a 6 % en peso de carbono no forman, por lo general, carburos de un tamaño detectable con un microscopio electrónico de barrido. El polvo resistente a la corrosión tiene, por lo general, una morfología que carece de carburos que tengan una anchura media en sección transversal superior a 10 μm . De forma ventajosa, el polvo resistente a la corrosión carece de carburos que tengan una anchura media en sección transversal superior a 5 μm y, de forma más ventajosa, inferior a 2 μm . Este mantenimiento inesperado en el polvo de una parte significativa de su cromo en la matriz, en lugar de en

precipitados de carburo grandes, parece contribuir a la resistencia a la corrosión del recubrimiento. Pero a pesar de la falta de carburos detectables por un microscopio óptico, los polvos tienen una excelente resistencia al desgaste.

De forma ventajosa, los polvos de esta invención se producen por medio de una atomización de gas inerte de una mezcla de elementos en las proporciones indicadas en la presente memoria. La aleación de estos polvos se funde, por lo general, a una temperatura de aproximadamente 1600 °C y, después, se atomiza en una atmósfera protectora. De forma más ventajosa, esta atmósfera es argón. Para facilitar la fusión para la atomización, la aleación contiene supresores del punto de fusión, tales como boro, silicio y manganeso. Sin embargo, un exceso de supresores del punto de fusión tiende a disminuir las propiedades tanto de corrosión como de desgaste.

Alternativamente, la sinterización y trituración, sinterización y secado por pulverización, sinterización y densificación por plasma son métodos posibles para fabricar el polvo. La atomización de gas, sin embargo, representa el método más efectivo para fabricar el polvo. Las técnicas de atomización de gas producen, por lo general, un polvo que tiene una distribución de tamaño de aproximadamente 1 a 100 micrómetros.

La siguiente Tabla representa "aproximadamente" la composición amplia, intermedia y estrecha del polvo y los recubrimientos formados a partir del polvo.

Tabla 1

<i>Elemento</i>	<i>Amplia</i>	<i>Intermedia</i>	<i>Estrecha</i>
Tungsteno	30-60	30-55	30-50
Cromo	27-60	27-55	30-50
Carbono	1,5-6	1,5-6	1,5-5
Total de supresores del punto de fusión		0-5	0-3
Total cobalto y níquel*	10-40**	10-35	10-30

* Más impurezas inherentes

** Más supresores del punto de fusión

La Tabla 2 contiene los intervalos de composición de tres composiciones químicas particulares que forman recubrimientos que tienen excelentes propiedades de corrosión y desgaste.

Tabla 2

<i>Elemento</i>	<i>Intervalo 1</i>	<i>Intervalo 2</i>	<i>Intervalo 3</i>
Tungsteno	35-45	30-40	30-40
Cromo	30-40	40-50	45-50
Carbono	3-5	1,5-5	3-5
Total cobalto y níquel	15-25	15-25	10-15

Estos recubrimientos se pueden producir utilizando la aleación de esta invención mediante una variedad de métodos bien conocidos en la técnica. Estos métodos incluyen los siguientes: pulverización térmica, plasma, HVOF (oxifuel de alta velocidad), pistola de detonación, etc.; deposición directa con láser; y plasma transferido por arco (PTA).

Ejemplo

El siguiente ejemplo representa una ilustración de algunas realizaciones preferidas de la invención sin que implique ninguna limitación. Los polvos de la Tabla 3 se prepararon por atomización en argón a una temperatura de 1500 °C. Estos polvos se separaron adicionalmente en una distribución de tamaño de 10 a 50 micrómetros.

Tabla 3

<i>Polvo</i>	<i>Composición (% en peso)</i>				
	<i>Cr</i>	<i>W</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>C</i>
1	40	43	13	0,5	4,0
2	36	40	20	0	3,9
3	48	36	12	0	4,0
4	48	31	17	0	3,9
5	27	47	22	0	4,5
6	45	34	0,5	19	1,9
7	45	34	0	18	3,6

A	28	4,5	61	2,5	1,3
B	3,8	81	10	0	5,2

Nota: Los polvos 5-7, A y B representan ejemplos comparativos. El polvo A representa la composición Stellite® 6 y el polvo B representa un polvo resistente al desgaste WC.

5 Los polvos de la Tabla 3 se pulverizaron a continuación con un sistema HVOF JP-5000® en un sustrato de acero bajo las siguientes condiciones: caudal de oxígeno 1900 scfh (53,8 m³/h), caudal de queroseno 5,7 gph (21,6 l/h), caudal de gas portador 22 scfh (0,62 m³/h), alimentación de polvo 80 g/min., distancia de pulverización 15 in (38,1 cm), longitud de la lanza del soplete 8 in (20,3 cm) para formar los recubrimientos de la Tabla 4.

10 Tabla 4

<i>Polvo</i>	<i>HV 300</i>	<i>Eficacia de deposición (%)</i>
1	840	46
2	1040	58
3	950	55
4	860	60
5	950	51
6	750	-
7	1000	51
A	600	66
B	1240	40

Los datos de la Tabla 4 ilustran que la eficacia de deposición parece favorable para un polvo WC típico del Polvo B. Además, el gráfico de barras de la Figura 1 muestra una dureza excelente lograda con los polvos de la invención.

15 La medición de la resistencia al desgaste mediante múltiples ensayos representó diferentes aplicaciones potenciales frente al desgaste. Estos métodos de ensayo incluyeron los siguientes: método de ensayo según la norma ASTM G-65 (arena seca/rueda de caucho); y el método de ensayo según la norma ASTM G-76 (30 y 90 grados de erosión utilizando alúmina fina). Para el ensayo de fricción media, el ensayo de medición de una bola (de acero) sobre un disco con una carga de 10N determinó el coeficiente de fricción. La Tabla 5 a continuación
20 contiene los datos generados por estos métodos de ensayo.

Tabla 5

<i>Polvo</i>	<i>Arena Pérdida de vol. (mm³/1000 rev.)</i>	<i>Erosión 30 grados (µm/g)</i>	<i>Erosión 90 grados (µm/g)</i>	<i>Fricción media</i>
1	4,0	21	121	-
2	5,5	30,3	107	0,62
3	3,0	22	115	-
4	5,4	26,9	103	0,64
5	4,0	25	115	-
6	19,8	35,8	120	0,69
7	6,7	29,6	97	0,59
A	56,5	32,6	69	0,69
B	0,9	11	75	0,61

25 El gráfico de barras de la Figura 2 ilustra la excelente resistencia a la abrasión con arena lograda con los recubrimientos producidos. La Figura 3 representa la relación entre el porcentaje de carbono y el porcentaje de pérdida de volumen de los recubrimientos de la Figura 2. Esto parece ilustrar una fuerte correlación entre el porcentaje de volumen de la fase de carburo y la resistencia al desgaste.

30 Calentar los polvos en ácido clorhídrico (HCl) y ácido fosfórico (H₃PO₄) durante 1 hora a 100 °C determinó la pérdida de peso de un ataque acelerado. Después de medir la pérdida de peso, se colocó el polvo en ácido nítrico (HNO₃) durante otra hora a 100 °C para probar un segundo entorno altamente corrosivo. La Tabla 6 a continuación proporcionó el porcentaje de pérdida de peso medido después de la primera digestión y la segunda digestión y el total proporciona un porcentaje total de pérdida de peso.

35

Tabla 6

<i>Polvo</i>	<i>% corrosión 1ª</i>	<i>% corrosión 2ª</i>	<i>Total</i>
2	2,4	1,8	4,1
4	4,5	1,9	6,3
6	10,0	3,9	13,6
7	4,6	1,8	6,3
A	90,6	47,0	95,0
B	8,6	< 1,0	8,6

5 Estos polvos tenían una mejor resistencia a la corrosión que el polvo Stellite 6 — una composición muy conocida por su excelente resistencia a la corrosión.

10 En resumen, la invención proporciona un polvo que forma recubrimientos que tienen una combinación única de propiedades. Estos recubrimientos tienen una combinación de resistencia al desgaste y a la corrosión que no se obtiene con polvos convencionales. Además, los recubrimientos, de forma ventajosa, suprimen la formación de grandes carburos que contienen cromo para mejorar aún más la resistencia al desgaste -el recubrimiento es menos agresivo contra la superficie de contacto.

Esta invención solo está limitada por lo definido en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polvo resistente a la corrosión útil para su deposición a través de dispositivos de pulverización térmica, consistiendo el polvo, en porcentaje en peso, en 30 a 50 % de tungsteno, 30 a 50 % de cromo, 1,5 a 5 % de carbono, 10 a 30 % de cobalto, un total de 10 a 30 % de cobalto más níquel, impurezas inherentes más supresores del punto de fusión, en donde el polvo tiene una morfología que carece de carburos que tengan una anchura media en sección transversal superior a 10 μm .
- 10 2. El polvo resistente a la corrosión de la reivindicación 1 en donde el polvo tiene una morfología que carece de carburos que tengan una anchura media en sección transversal superior a 2 μm .
3. El polvo resistente a la corrosión de la reivindicación 1 en donde el polvo contiene, en porcentaje en peso, 35 a 45 % de tungsteno, 30 a 40 % de cromo, 3 a 5 % de carbono, y el cobalto total más níquel es 15 a 25 %.
- 15 4. El polvo resistente a la corrosión de la reivindicación 1 en donde el polvo contiene, en porcentaje en peso, 30 a 40 % de tungsteno, 40 a 50 % de cromo, 1,5 a 5 % de carbono, y el total de cobalto más níquel es 15 a 25 %.
- 20 5. El polvo resistente a la corrosión de la reivindicación 1 en donde el polvo contiene, en porcentaje en peso, 30 a 40 % de tungsteno, 45 a 50 % de cromo, 3 a 5 % de carbono, y el cobalto total más níquel es 10 a 15 %.
6. Un recubrimiento resistente a la corrosión fabricado por deposición térmica de un polvo resistente a la corrosión como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

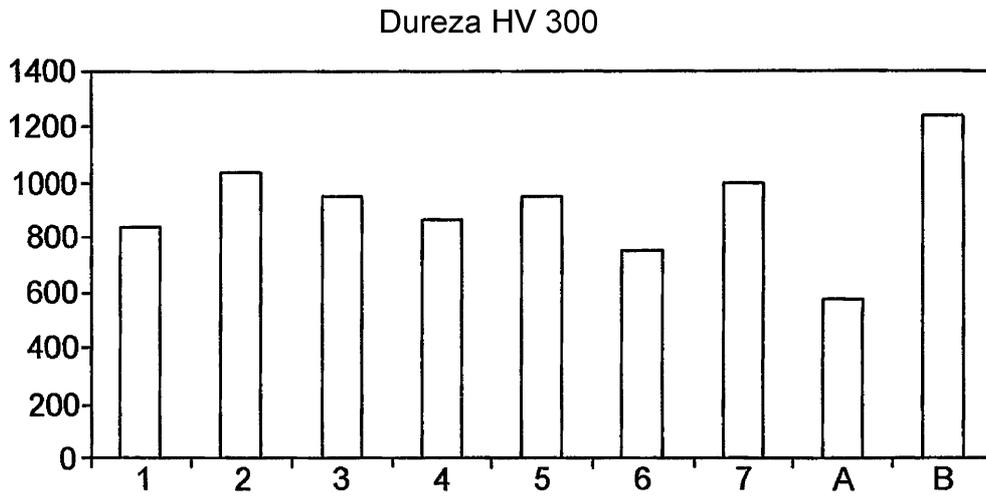


FIG. 1

Abrasión con arena según la norma ASTM G-65 (mm³/1000 rev.)

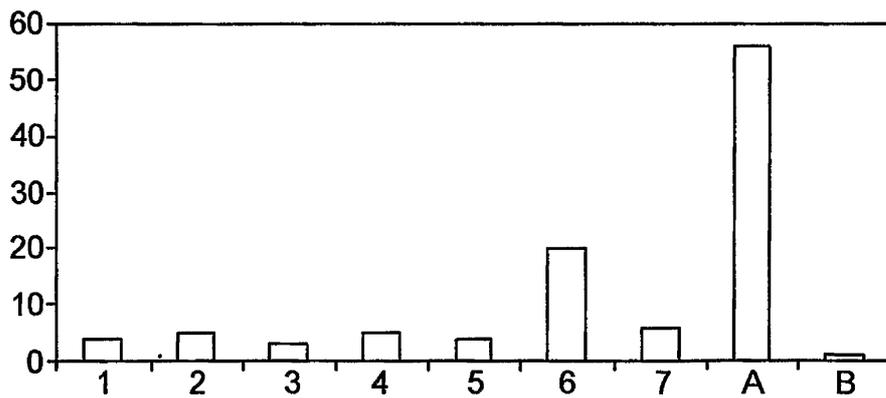


FIG. 2

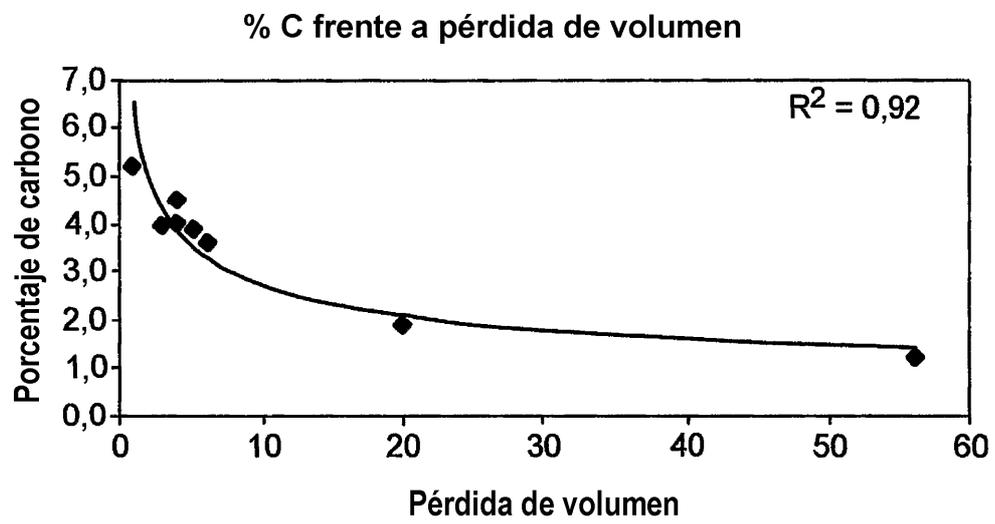


FIG. 3