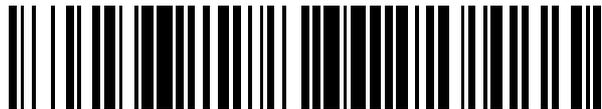


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 895**

51 Int. Cl.:

C22C 29/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2014 PCT/IB2014/002828**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15092528**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14830865 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3084028**

54 Título: **Composición para una nueva calidad para herramientas de corte**

30 Prioridad:

17.12.2013 US 201361916878 P

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

29.06.2020

73 Titular/es:

**HYPERION MATERIALS & TECHNOLOGIES
(SWEDEN) AB (100.0%)**

**Lerkrogsvägen 19
126 80 Stockholm, SE**

72 Inventor/es:

**GERHARDSON, YLVA;
NORGREN, SUSANNE y
GREARSON, ALISTAIR**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 769 895 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 para una nueva calidad para herramientas de corte

5 Campo técnico

Una composición de metal duro de material compuesto, en porcentaje en peso, de una aleación que tiene un contenido de 6-15 % de cobalto; un contenido de molibdeno del 5 al 15 % del contenido de cobalto y un contenido de carburo de cromo del 5 al 15 % del contenido de cobalto y el resto del carburo de tungsteno.

10

Antecedentes

El documento WO2005/033348 divulga una pieza bruta de carburo cementado para mecanizado de descarga eléctrica que tiene una fase de carburo que tiene carburo de tungsteno (y opcionalmente carburo de vanadio) en una cantidad entre 77,7 por ciento en peso y 93,6 por ciento en peso. Incluye además entre aproximadamente 0,3 por ciento en peso y aproximadamente 1,5 por ciento en peso de cromo, entre aproximadamente 8 por ciento en peso y aproximadamente 17 por ciento en peso de cobalto, 0 por ciento en peso hasta aproximadamente 5 por ciento en peso de níquel, y entre aproximadamente 0,1 por ciento en peso y aproximadamente 1,0 por ciento en peso de molibdeno. El documento JP6176646S divulga una mezcla en polvo que consiste en, en peso, 5-40 % de Co y/o Ni, 0,1-2,0 % de V, 0,1-2,0 % de Cr, 0,1-2,0 % de Mo y el resto de WC se compacta, y el verde resultante compacto se sinteriza para obtener una aleación dura sinterizada en base a WC.

15

20

El documento JP2003155538 divulga una aleación de metal duro que tiene una composición que contiene 6 a 20 % en peso de Co y Ni en total, y 6 a 10 % en peso de Cr expresado en términos de carburo de cromo al total de Co y Ni, y 14 a 30 % en peso de Ni sobre el total de Co y Ni, y el resto de carburo de tungsteno con impurezas inevitables.

25

El documento JPH07216492 divulga un material duro que tiene una composición que consiste en, en relación en peso, 5-25 % de fase de unión compuesta de cobalto, 0,5-2,0 % de carburo de cromo, 0,1-1,5 % de carburo de vanadio, 0,5-2,0 % de carburo de molibdeno, y el resto de carburo de tungsteno con impurezas inevitables.

30

El documento KR20130112363 describe un carburo sinterizado y un procedimiento de fabricación del mismo en el que el material comprende cromo, carburo de molibdeno, cobalto y carbono.

35 Sumario

De acuerdo con un aspecto, se proporciona un material de carburo cementado que consiste en, en porcentaje en peso, 6-15 % de cobalto; un contenido de molibdeno del 5-15 % del contenido de cobalto y un contenido de carburo de cromo del 5-15 % del contenido de cobalto y el equilibrio del carburo de tungsteno.

40

Opcionalmente, el material tiene un tamaño de grano menor que 1 μm .

De acuerdo con otro aspecto, se proporciona una herramienta de corte que comprende un material de carburo cementado como se reivindica en la presente memoria.

45

De acuerdo con otro aspecto, se proporciona un procedimiento para producir un material de carburo cementado que comprende los pasos de: proporcionar al material un contenido de 6-15% en peso de cobalto; proporcionar al material un contenido de molibdeno del 5% al 15% del contenido de cobalto; proporcionar al material un contenido de carburo de cromo del 5% al 15% del contenido de cobalto; proporcionar al material un equilibrio de carburo de tungsteno; moliendo el molibdeno, el carburo de cromo, el carburo de tungsteno y el cobalto en una mezcla en polvo; y sinterizar la mezcla de polvo a presión.

50

En una realización, el material tiene una mayor dureza y una disminución limitada de la tenacidad.

55

En una realización, el material tiene un aumento de la relación tenacidad a dureza de al menos 5%.

El sumario anterior, así como la siguiente descripción detallada de las realizaciones, se entenderán mejor cuando se lean junto con los dibujos adjuntos. Debe entenderse que las realizaciones representadas no se limitan a las disposiciones e instrumentos precisos mostrados.

60

Breve descripción de los dibujos

Fig. 1 es una imagen de microscopio electrónico de un 1,0 % en peso de Mo, 0,5 % en peso de Cr_3C_2 en material de carburo cementado de grano fino con 10 % en peso de Co.

65

Fig. 2 es una imagen de microscopio electrónico de un 0,5 % en peso de Mo, 1,5 % en peso de Cr_3C_2 en material

de carburo cementado de grano fino con 10 % en peso de Co.

Fig. 2 es una imagen de microscopio electrónico de un 0,5 % en peso de Mo, 1,5 % en peso de Cr_3C_2 en material de carburo cementado de grano fino con 10 % en peso de Co.

5 Fig. 3 es una imagen de microscopio electrónico de un 1,5 % en peso de Mo, 1,5 % en peso de Cr_3C_2 en material de carburo cementado de grano fino con 10 % en peso de Co.

10 Fig. 4 es una imagen de microscopio electrónico de un 0,5 % en peso de Mo, 0,5 % en peso de Cr_3C_2 en material de carburo cementado de grano fino con 10 % en peso de Co.

Fig. 5 es una imagen de microscopio electrónico de un 1,5 % en peso de Mo, 1,0 % en peso de Cr_3C_2 en material de carburo cementado de grano fino con 10 % en peso de Co.

15 Fig. 6 es una imagen de microscopio electrónico de un 1,5 % en peso de Mo, 0,5 % en peso de Cr_3C_2 en material de carburo cementado de grano fino con 10 % en peso de Co.

20 Fig. 7 es una imagen de microscopio electrónico de un 1,0 % en peso de Mo, 1,5 % en peso de Cr_3C_2 en material de carburo cementado de grano fino con 10 % en peso de Co.

Fig. 8 es una curva de análisis termomecánico (TMA) que muestra la diferencia de la tasa de contracción entre muestras que tienen alto contenido de Cr.

25 Fig. 9 es una curva de análisis termomecánico (TMA) que muestra la diferencia de la tasa de contracción entre muestras que tienen bajo contenido de Cr.

Fig. 10 es un gráfico que ilustra la relación entre dureza y tenacidad de las variantes de pruebas.

30 Fig. 11 es un gráfico que ilustra la relación entre dureza y tenacidad de las variantes de pruebas.

Las Figs. 12 (a) y 12 (b) son gráficos que representan las adiciones de Mo versus las respuestas en dureza y resistencia a la fractura de Shetty.

35 Descripción detallada

Una composición dura de material, tal como el carburo cementado, es apropiada como un sustrato para aplicaciones de corte de metal, ya que ofrece una combinación única de resistencia, dureza y tenacidad. Como se menciona en la presente memoria, una composición de metal duro se refiere a un material compuesto que normalmente tiene una fase dura compuesta de uno o más carburos, nitruros o carbonitruros de tungsteno, titanio, cromo, vanadio, tántalo, niobio, molibdeno o un material equivalente, o una combinación de los mismos, unidos por un aglutinante o fase metálica típicamente cobalto, níquel, hierro, molibdeno o combinaciones de los mismos en proporciones variables. La dureza del carburo cementado depende de la concentración y contigüidad de la fase dura. Por ejemplo, cuanto mayor es la concentración de carburo de tungsteno, mayor es la dureza.

45 Las calidades de carburo cementado se pueden clasificar de acuerdo con el contenido de la fase de aglutinante y el tamaño de grano del WC. Se han definido diferentes tipos de calidades como fina, media, media gruesa y gruesa. Como se menciona en la presente memoria, una calidad fina puede definirse como un material con un contenido de aglutinante de 3 % a 20 % y un tamaño de grano menos que aproximadamente $1\ \mu\text{m}$, con calidades finas nano, ultrafinas y submicrónicas que tienen tamaños de grano menor que $0,1\ \mu\text{m}$, de $0,1$ a $0,5\ \mu\text{m}$ y de $0,5$ a $1\ \mu\text{m}$, respectivamente.

50 La composición dura del material puede fabricarse como polvo listo para presionar (RTP) para prensar y sinterizar en componentes. El material puede tener carburo de tungsteno (WC) como fase dura, y cobalto (Co) como fase aglutinante. Se ha encontrado que el molibdeno tiene buena solubilidad en el aglutinante de cobalto del carburo cementado. El molibdeno también se ha utilizado durante muchos años en materiales cermet para aumentar la tenacidad. La energía de falla de apilamiento para el molibdeno es baja, como para el cobalto, lo que posiblemente podría aumentar su resistencia a la fluencia a temperaturas más altas.

55 De acuerdo con un aspecto, se añaden molibdeno (Mo) y carburo de cromo (Cr_3C_2) como inhibidores y para la aleación de la fase aglutinante. Las propiedades inhibitorias del crecimiento del grano del molibdeno, aunque no son tan fuertes como el cromo, se pueden agregar en cantidades significativas junto con cromo a las aleaciones WC-Co.

60 La presente divulgación se refiere a carburo de cemento de grano fino que tiene carburo de tungsteno (WC) como fase dura, y cobalto (Co) como fase aglutinante, que tiene de 6-15 % en peso de contenido de Co, un contenido de Mo de 5-15 % del contenido de Co y un contenido de Cr_3C_2 de 0-15 % del contenido de Co.

Una ventaja de esta composición es que se inhibe el crecimiento de grano del WC sin reducir la resistencia del aglutinante y, por lo tanto, reducir el astillado de bordes en las operaciones de corte de metal.

Ejemplo 1

La experimentación se realizó evaluando las propiedades del contenido de Mo de 0,5 a 1,5 % en peso combinado con un contenido de Cr₃C₂ de 0,5 a 1,5 % en un carburo cementado de grano fino que contenía 10% en peso Co. Algunas de las variantes muestran una prometedora relación entre la resistencia a la fractura y la dureza, aunque los valores están dentro de la extensión de los procedimientos de medición.

Un objeto de la experimentación fue examinar cómo Mo, junto con Cr, afectaría las propiedades de los carburos cementados de grano fino. Para este propósito, se estableció una prueba de cribado de diferentes contenidos de Mo y Cr en una composición de aleación WC submicrométrica que contenía 10% en peso de Co. Las muestras fueron aleatorizadas con el fin de minimizar el efecto de los errores humanos subjetivos.

Los materiales se hicieron en lotes de 100 g moliendo en laboratorio WC, Co, Mo, Cr₃C₂ y PEG en etanol durante 8 horas. Los materiales se sinterizaron a 1.410 °C por sinterización/HIP a 5 MPa. Las muestras se pulieron, se grabaron y se midieron las propiedades de Hc, Com, densidad, HV30 y K1c. Debido a la sensibilidad de las mediciones de K1c, todas las muestras se volvieron a medir después de un pulido adicional.

Se realizó un análisis completo de fluorescencia de rayos X (XRF) del contenido de Cr, Mo y Co de todas las muestras con el fin de confirmar la composición real y dar una evaluación precisa de los resultados. Las fotografías SEM de algunas de las microestructuras se muestran en las Figs. 1-7. Los resultados metalográficos de las variantes de prueba se muestran en la Tabla 1, donde las muestras 1, 7 y 8 son todas repeticiones de la misma composición.

Tabla 1

Muestra no	Cr ₃ C ₂	Mo	HV30	K1c Anstis	K1c Shetty	Hc	Com	Densidad	
1	1	1	1.620	12,0	10,8	21,4	6,1	14,29	
10	0,5	1,5	1.660	12,5	10,8	22,7	6,3	14,25	Fig. 6
11	1,5	1	1.640	11,7	10,3	22,5	6,3	14,22	Fig. 7
2	0,5	1	1.570	13,1	10,8	20,1	7,5	14,35	Fig. 1
3	1,5	0,5	1.661	11,7	10,4	20,9	6,6	14,21	Fig. 2
4	1,5	1,5	1.710	10,4	9,8	26,0	5,3	14,22	Fig. 3
5	0,5	0,5	1.580	13,3	11,0	20,7	7,0	14,34	Fig. 4
6	1	1,5	1.670	12,0	10,6	23,5	6,0	14,23	Fig. 5
7	1	1	1.660	12,0	10,5	22,7	6,1	14,31	
8	1	1	1.670	10,9	9,9	24,4	5,8	14,10	
9	1	0,5	1.631	11,6	10,2	21,3	6,7	14,32	

En las muestras 3 y 10, se observó una precipitación de tercera fase en la microestructura. El análisis de carbono de las muestras sinterizadas 1, 2, 3, 10 y 11 mostró que el contenido de carbono en estas muestras era comparable a las recetas calculadas, como se muestra en la Tabla 2. Para las muestras 3 y 10, se puede suponer que la precipitación no fue causada por la falta de carbono.

Tabla 2

	1	3	10	5
Carbono total (%)	5,46	5,51	5,50	5,45
Receta de carbono total (%)	5,50	5,59	5,52	5,55

En referencia a las Figs. 8 y 9, las curvas de Análisis termomecánico (TMA) muestran una diferencia en la tasa de contracción entre muestras que tienen alto contenido de Cr y bajo contenido de Cr. Como se muestra en la Fig. 8, con un alto contenido de Cr (1-1,5 % en peso) la curva de desplazamiento es muy aguda y rápida, con una tasa máxima de aproximadamente 1.280 °C. Como se muestra en la Fig. 9, para una muestra de bajo contenido de Cr

(0,5 % en peso) la curva de desplazamiento tiene dos picos separados, uno a aproximadamente 1.250 °C y otro a aproximadamente 1.330 °C, lo que sugiere que el contenido de Mo está afectando la contracción de una manera más pronunciada y que la fusión es de una naturaleza más lenta.

5 La relación entre la dureza y la tenacidad de las variantes de prueba se muestra gráficamente en las Figs. 10 y 11. El K1c y el HV30 de diferentes composiciones se muestran con el contenido de Cr₃C₂ etiquetado como el primer valor y el contenido de Mo como el segundo valor en la mesa. Se observaron tres puntos atípicos con valores elevados de K1c para algunas de las composiciones con adiciones de Mo más altas y que tienen la misma dureza.

10 La relación dureza a tenacidad se puede determinar de la siguiente manera:

$$= (K1cH - K1cL) / K1cL$$

en la que

15

K1cH es el K1c promedio de una muestra que tiene un mayor contenido de Mo
K1cL es el K1c promedio de una muestra que tiene un contenido de Mo más bajo.

Tabla 3

20

Muestra no	Cr ₃ C ₂	Mo	HV30	K1c Anstis	K1c Shetty	K1c Prom
1	1	1	1.620	12,0	10,8	11,4
2	0,5	1	1.570	13,1	10,8	11,95
3	1,5	0,5	1.661	11,7	10,4	11,05
4	1,5	1,5	1.710	10,4	9,8	10,1
5	0,5	0,5	1.580	13,3	11,0	12,15
6	1	1,5	1.670	12,0	10,6	11,3
7	1	1	1.660	12,0	10,5	11,25
8	1	1	1.670	10,9	9,9	10,4
9	1	0,5	1.631	11,6	10,2	10,9
10	0,5	1,5	1.660	12,5	10,8	11,65
11	1,5	1	1.640	11,7	10,3	11

25

Con referencia a la Tabla 3, en las muestras 3 y 10 hay un aumento del 5,4 % en la tenacidad. Con las muestras 6 y 8, las diferencias porcentuales aumentan al 8,7 %. En consecuencia, se logra al menos un aumento del 5% en la relación tenacidad a dureza.

30

Un gráfico que usa el software MODDE® (Umetrics, Umea, SE), que representa las adiciones de Mo frente a las respuestas en dureza y tenacidad a la fractura de Shetty se muestra en las Figs. 12 (A) y 12 (B). El resultado indica que se puede agregar una gran cantidad de Mo, es decir, hasta 1,5% en peso, sin una disminución significativa en la tenacidad. Esto se puede ver como las líneas de tenacidad iso son planas a medida que aumenta el contenido de Mo.

35

Lo anterior muestra que se puede disolver una cantidad relativamente alta de Mo en Co. El efecto de inhibición también parece pequeño en base a los valores de Hc logrados. Debe apreciarse que la comparación de las variantes está sujeta a las ligeras diferencias en sus volúmenes de aglutinante.

Ejemplo 2

40

La experimentación se realizó con una variante que contenía 1,5 % en peso de Mo y 0,5 % en peso de Cr₃C₂ (EFP006) que tenía una fase eta. La Fig. 3 es una imagen de microscopio electrónico de esta muestra.

45

La Tabla 4 muestra ejemplos de corte interrumpido en acero inoxidable con el material de aleación Mo+Cr+WC+Co (denominado EFP006) y la referencia sin adición de Mo (referencia H10F (89,5 % de WC008, 0,5 % de Cr₃C₂, 10 % de Co)). El número de cortes hasta que se produjo astillado de bordes en muestras no recubiertas.

Tabla 4

Borde No	HF	Referencia de H10F	EFP006
1	2 cortes	5 cortes	7 cortes
2	2	4	6
3	4	2	10
Promedio	2,7 cortes	3,7 cortes	7,7 cortes

Ejemplo 3

La experimentación se realizó en variantes con diferentes contenidos de cobalto. Las adiciones de Mo fueron escaladas con el contenido de cobalto en el intervalo de 5-15 % del contenido de cobalto.

Los materiales se hicieron en lotes de 100 g moliendo en laboratorio los polvos y el PEG en etanol/agua durante 8 horas. Se añadió molibdeno en forma de Mo₂C. Los materiales se sinterizaron a 1.410 °C por sinterización/HIP a 5 MPa, luego se pulieron las muestras y luego se midieron las propiedades de HV30 y K1c. Las recetas utilizadas y las medidas de dureza y tenacidad se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

	H6f-lmo	Base de referencia de H6F	H6f-hMo	H10F-iMo	Base de referencia de H10F	H10F-hMo	H15f-lmo	Base de referencia de H15F	H15F hMo
WC (% en peso)	93,4	93,7	92,8	89	89,5	88	83,5	84,25	82
Co (% en peso)	6	6	6	10	10	10	15	15	15
Mo (% en peso)	0,3	0	0,9	0,5	0	1,5	0,75	0	2,25
Cr ₃ C ₂ (% en peso)	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,75	0,75	0,75
Mo/Co	0,05	0	0,15	0,05	0	0,15	0,05	0	0,15
HV30	1.830	1.790	1.840	1.580	1.595	1.660	1.400	1.380	1.410
T _{1c} (shetty)	9,4	9,5	9,3	11,0	11,0	10,8	13,2	15,1	12,7

Se puede ver que en todos los casos las adiciones de Mo tanto en la relación 0,05 como en la relación 0,15 Mo/Co han resultado en dureza, con una ligera reducción en la tenacidad, en comparación con la base de referencia. Dado que se ha observado una respuesta similar en las propiedades del material, para los ejemplos de aglutinante al 10%, se pueden esperar cambios similares en el rendimiento de estos materiales.

También se sabe que el Co puede disolver Mo durante la sinterización, pero después de que el Mo retenido pueda conducir a una reducción de la ductilidad del aglutinante y una menor tenacidad a la fractura. Por lo tanto, la inclusión de Mo (y probablemente Cr también) en las composiciones de calidad de carburo debe considerarse esencialmente como un agregado a la fase dura en lugar de proporcionar un constituyente adicional al aglutinante dúctil. Co es el proveedor clave de ductilidad a metales duros, donde la tenacidad se determina por la fracción de volumen de Co en relación con todos los demás ingredientes.

Debe apreciarse que se contempla una variedad de combinaciones de Co y Mo dentro de los intervalos divulgados, así como otros intervalos, y que la aplicación no debe limitarse solo a aquellas combinaciones divulgadas.

Se ha estudiado el efecto sobre la tenacidad al reemplazar parcialmente el Co con Mo (hasta ~2% en volumen) en metal duro WC con Co-Cr₃C₂-submicrónico. Los resultados de estos estudios muestran que la dureza aumentó moderadamente y K1c disminuyó levemente al aumentar la sustitución de Co por Mo.

La tenacidad promedio del borde, representada por el número de cortes enfrentados interrumpidos en el tubo de acero inoxidable austenítico, disminuyó con el aumento del reemplazo de Co por Mo. Esto coincidió con la tendencia de K1c. La difusión en los resultados de la vida de corte individual fue bastante amplia, lo que implica que los factores extrínsecos podrían haber tenido alguna influencia.

El cobalto es el proveedor clave de ductilidad en metal duro. Las fracciones de volumen de otros ingredientes, tal como los inhibidores del crecimiento de granos con alta solubilidad en Co, no deben considerarse equivalentes al Co para proporcionar ductilidad a la calidad.

- 5 Aunque las presentes realizaciones se han descrito en relación con aspectos particulares de la misma, muchas otras variaciones y modificaciones y otros usos serán evidentes para los expertos en la técnica. Por lo tanto, se prefiere que las presentes realizaciones no estén limitadas por la divulgación específica en la presente memoria, sino solo por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un material de carburo cementado que consiste en, en porcentaje en peso, 6-15 % de cobalto; un contenido de molibdeno del 5-15 % del contenido de cobalto y un contenido de carburo de cromo del 5-15 % del contenido de cobalto y el equilibrio del carburo de tungsteno.
2. El material de carburo cementado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material tiene un tamaño de grano menor que 1 μm .
- 10 3. Una herramienta de corte que comprende un material de carburo cementado de acuerdo con la reivindicación 1.
4. Un procedimiento para producir un material de carburo cementado que comprende los pasos de:
- 15 proporcionar el material con un contenido de 6-15 % en peso de cobalto;
- proporcionar al material un contenido de molibdeno del 5 % al 15 % del contenido de cobalto;
- proporcionar al material un contenido de carburo de cromo del 5 % al 15 % del contenido de cobalto;
- 20 proporcionar al material un equilibrio de carburo de tungsteno;
- moler el molibdeno, el carburo de cromo, el carburo de tungsteno y el cobalto en una mezcla en polvo; y sinterizar la mezcla de polvo bajo presión.

0,5 % en peso de Cr, 1 % en peso de MO

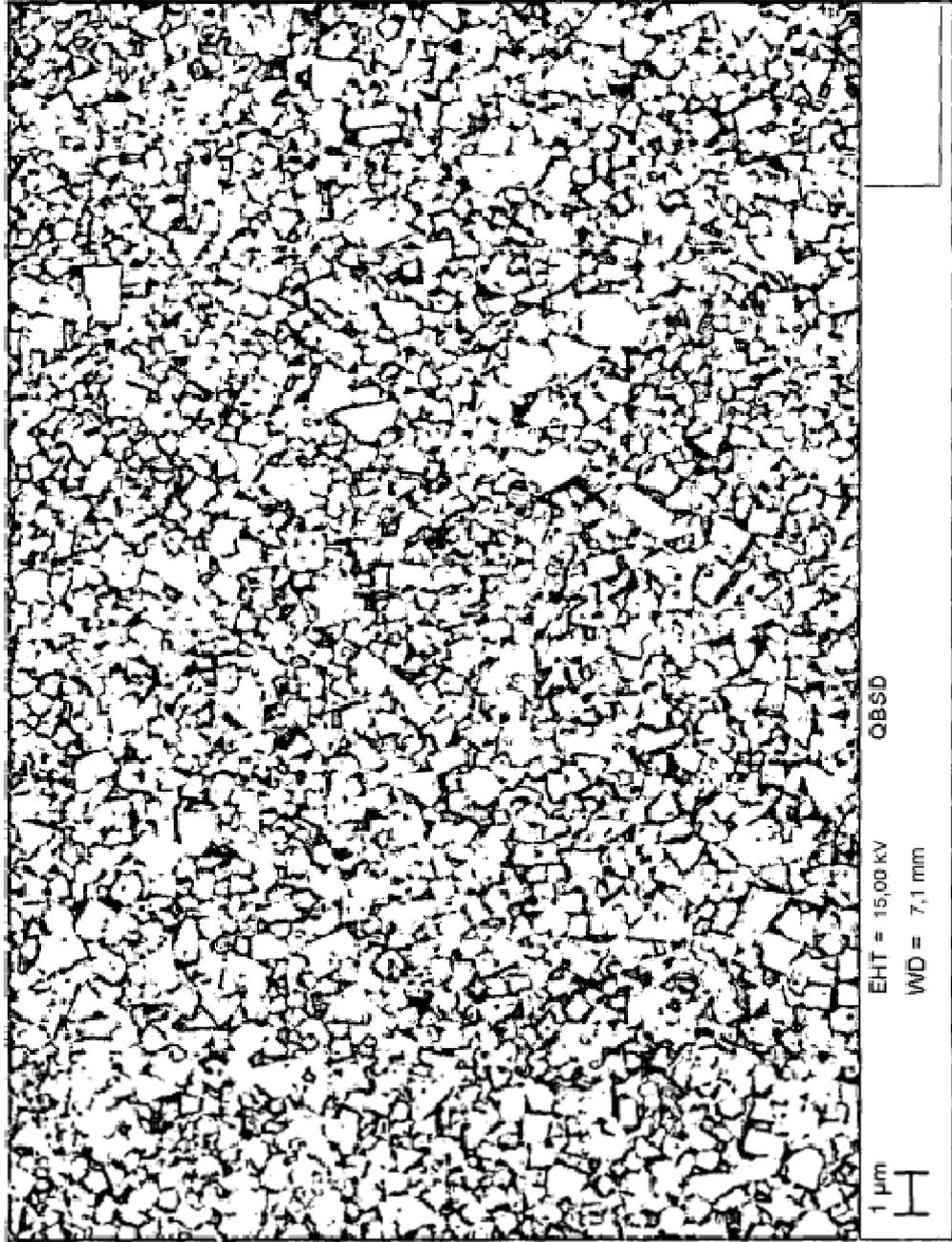


Fig. 1

1,5 % en peso de Cr, 0,5 % en peso de Mo

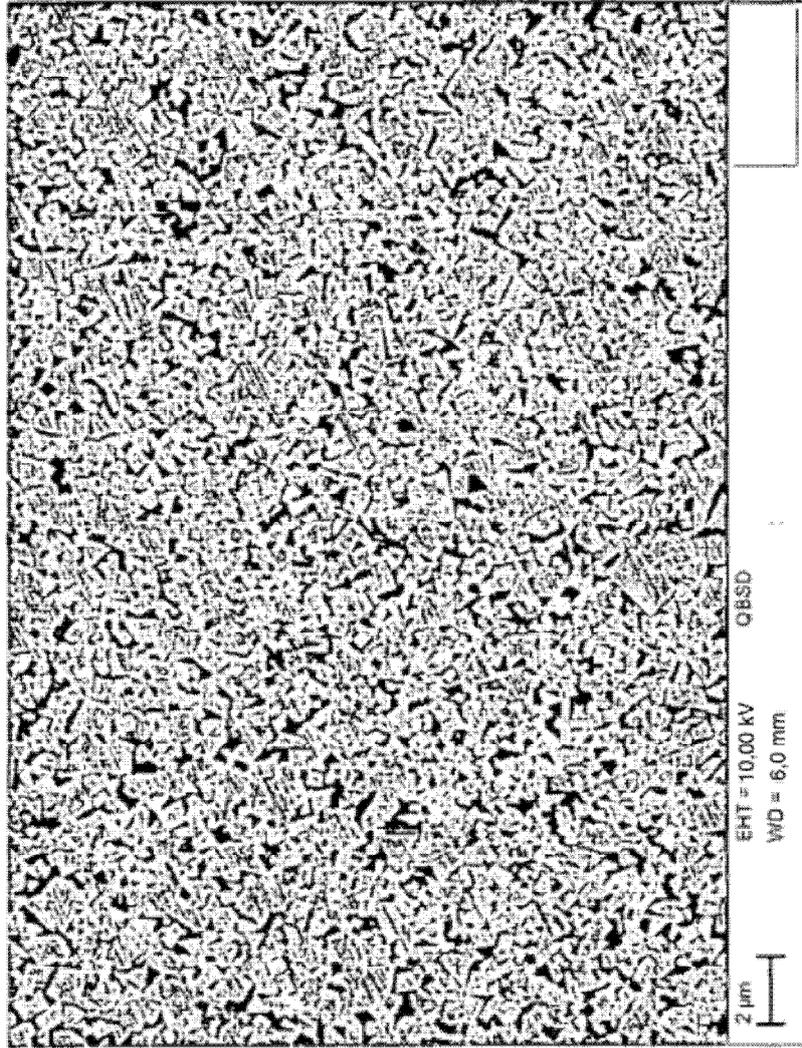


Fig. 2

1,5 % en peso de Cr, 1,5 % en peso de Mo

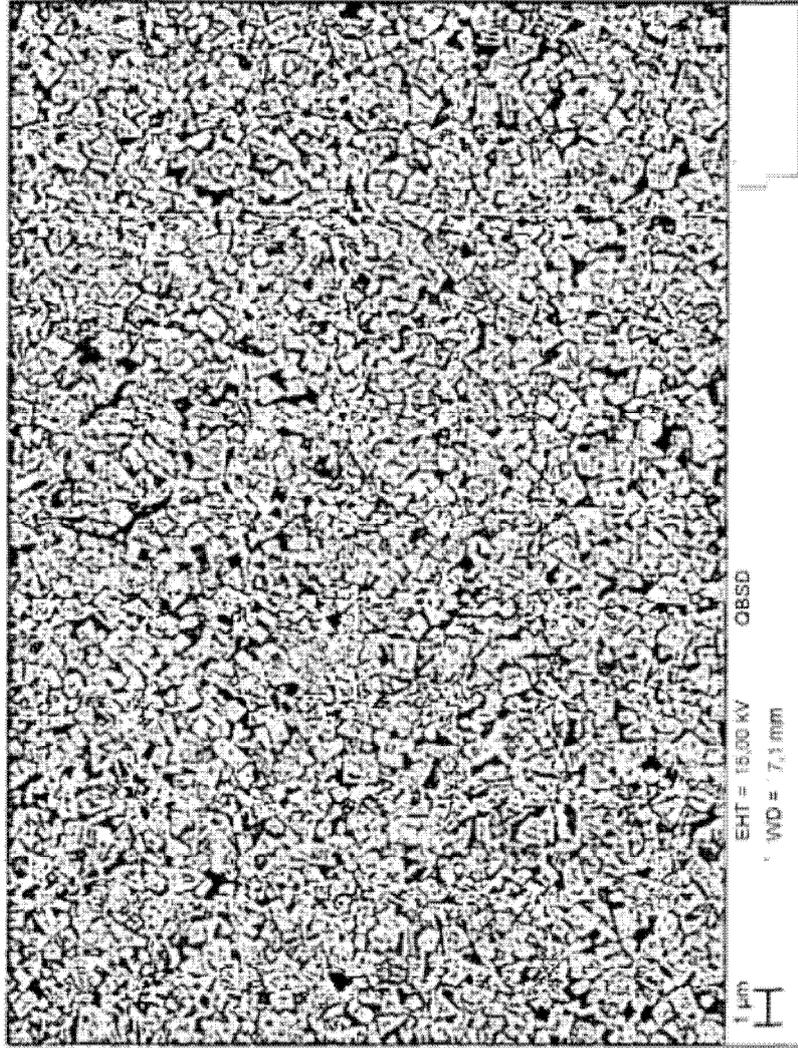


Fig. 3

0,5 % en peso de Cr, 0,5 % en peso de Mo

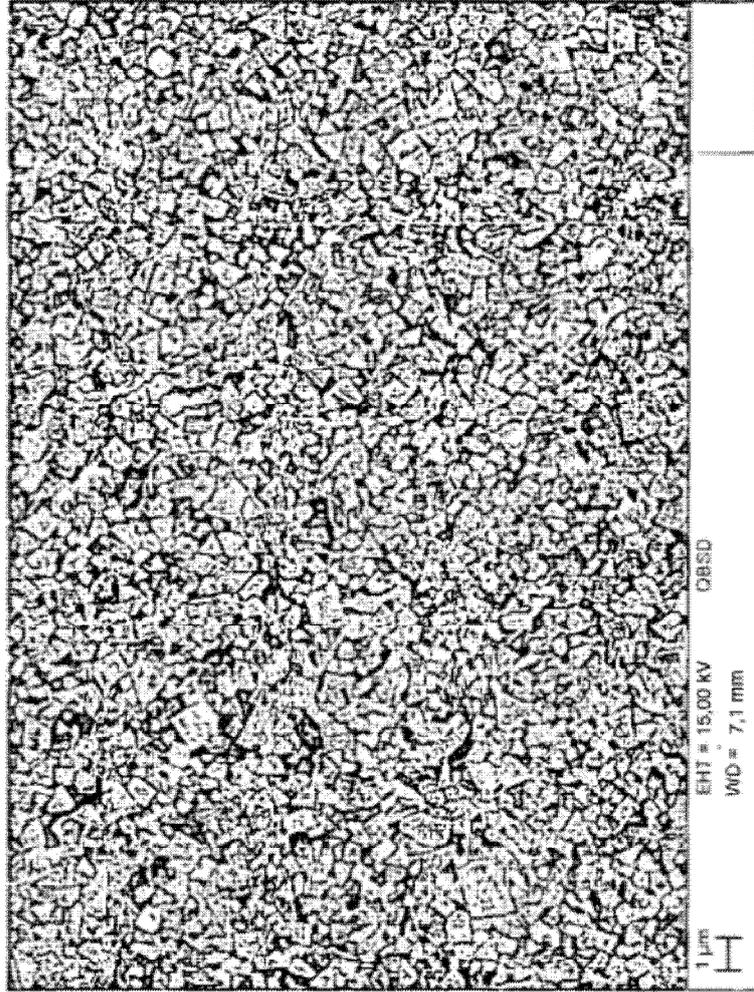


Fig. 4

1 % en peso de Cr, 1,5 % en peso de Mo

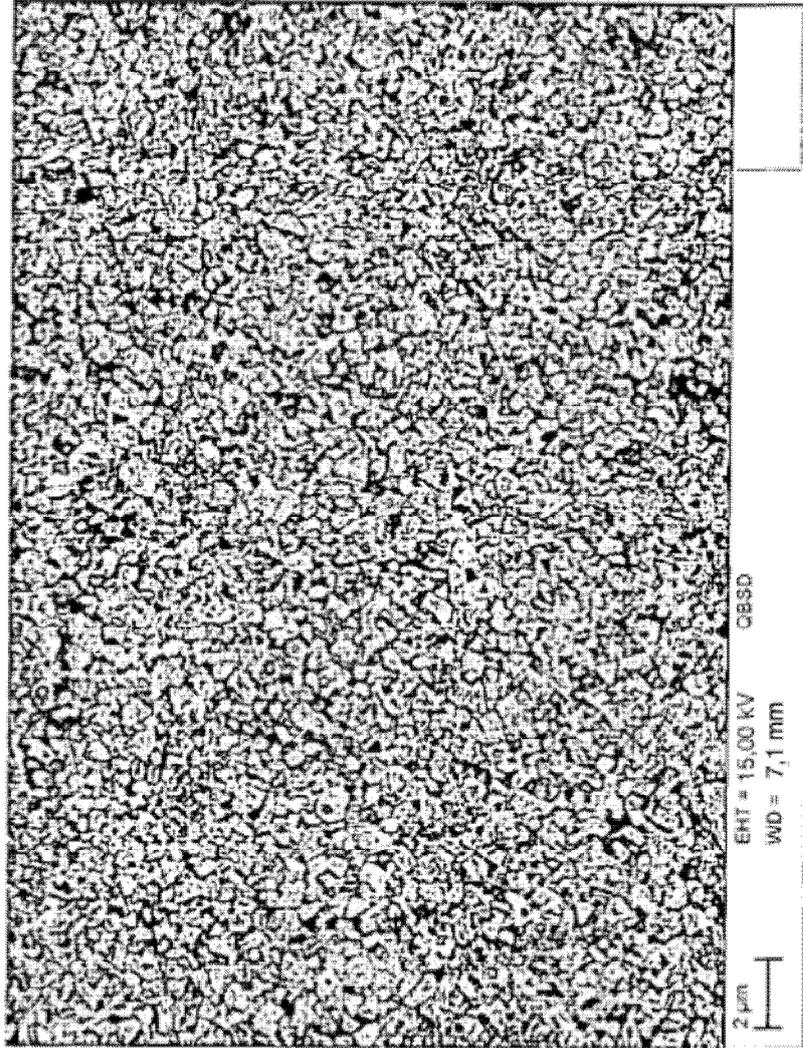


Fig. 5

0,5 % en peso de Cr, 1,5 % en peso de Mo

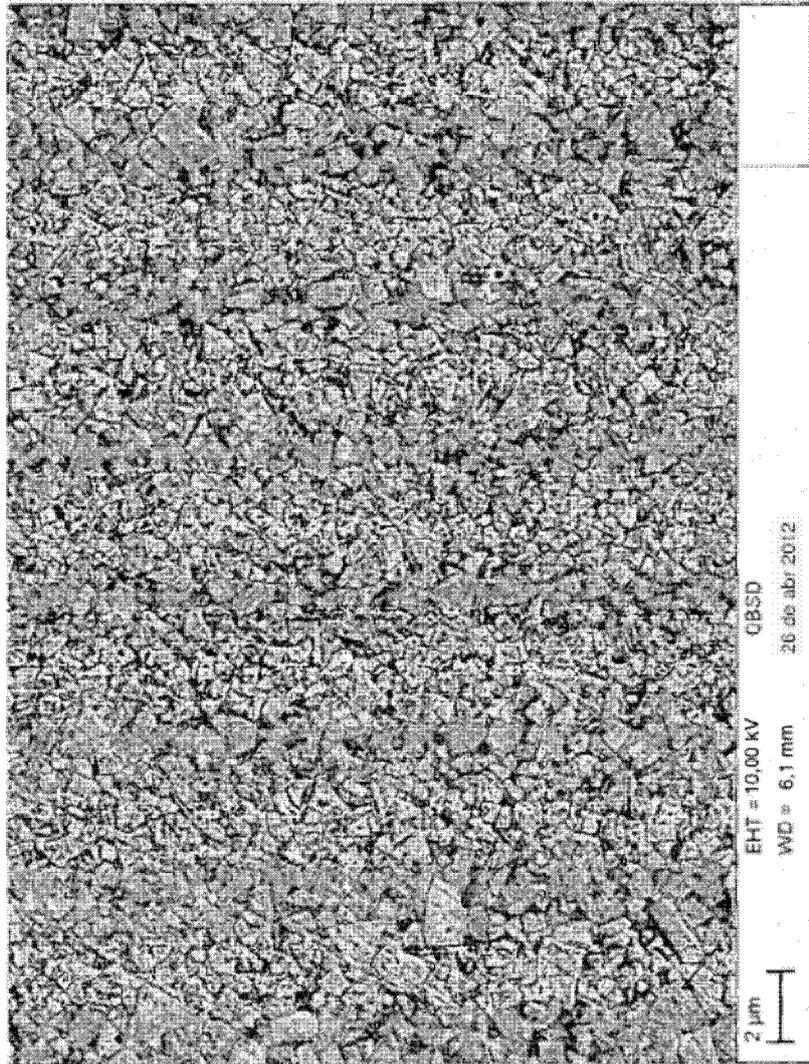


Fig. 6

1,5 % en peso de Cr, 1 % en peso de Mo

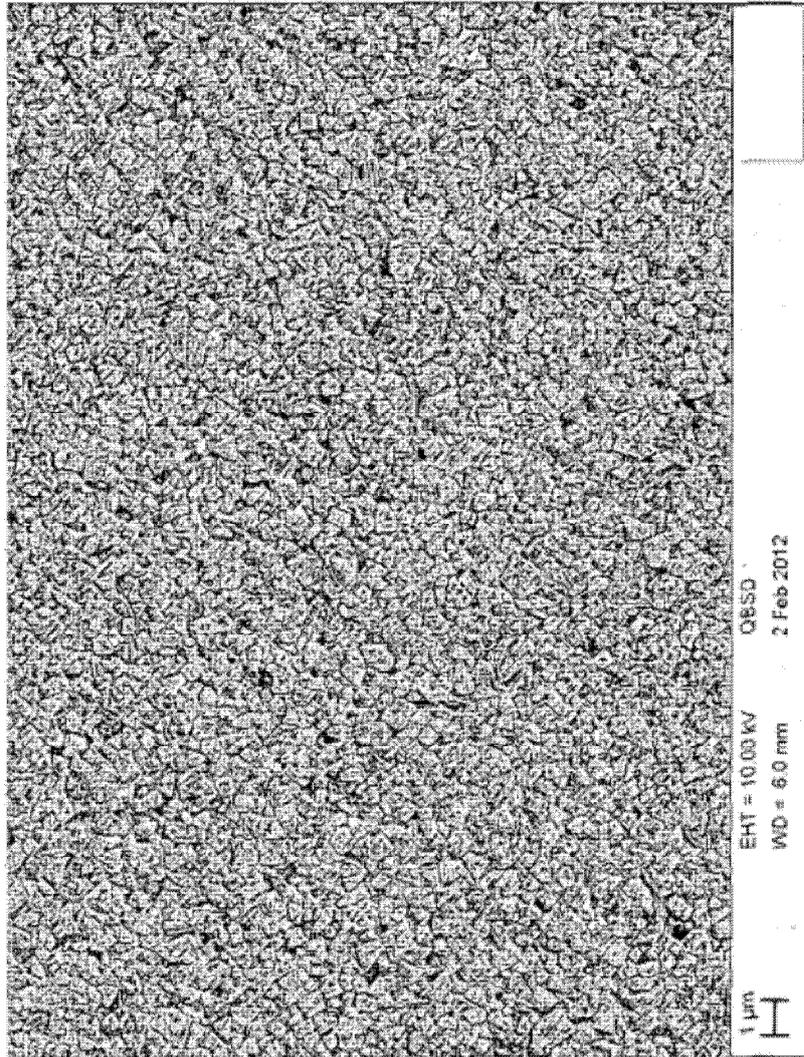


Fig. 7

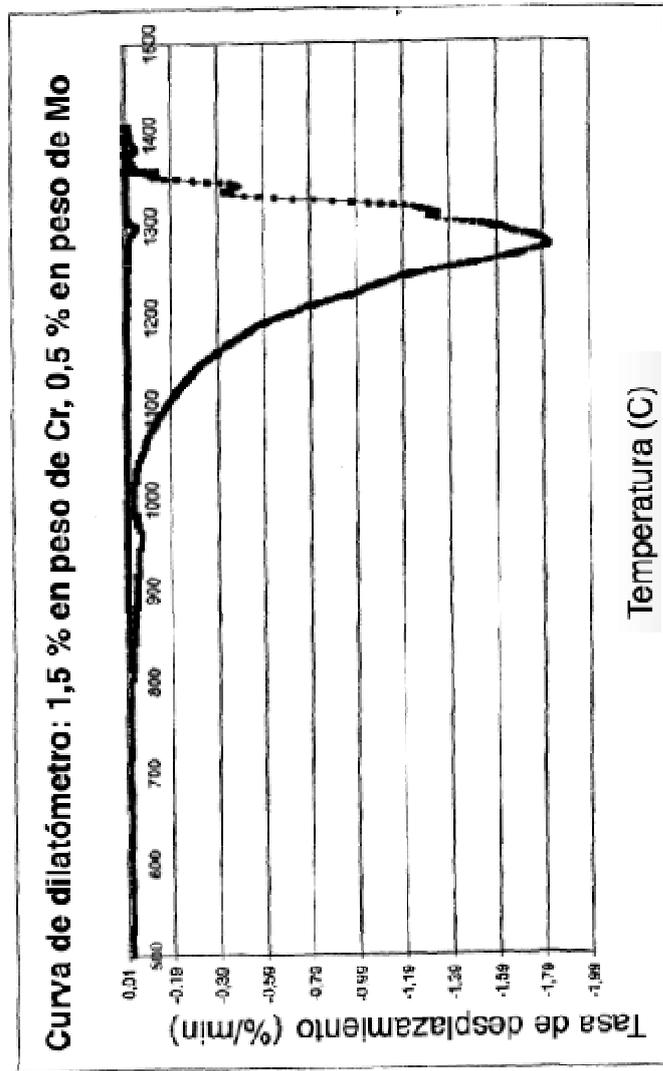


Fig. 8

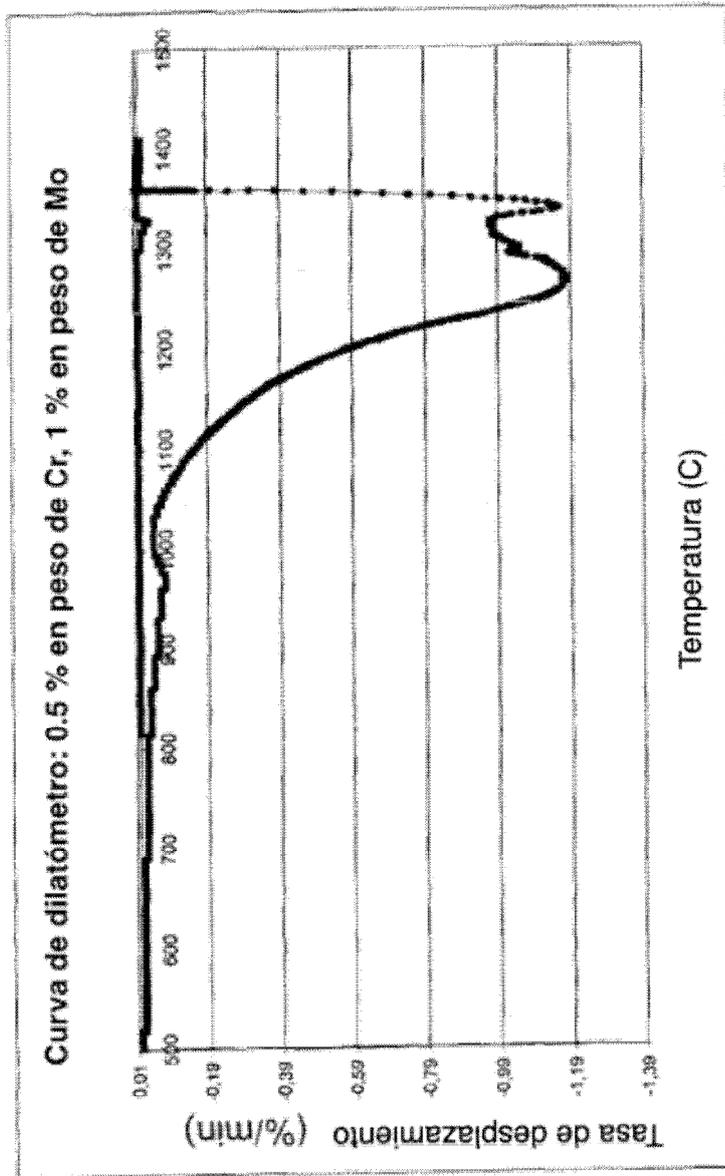


Fig. 9

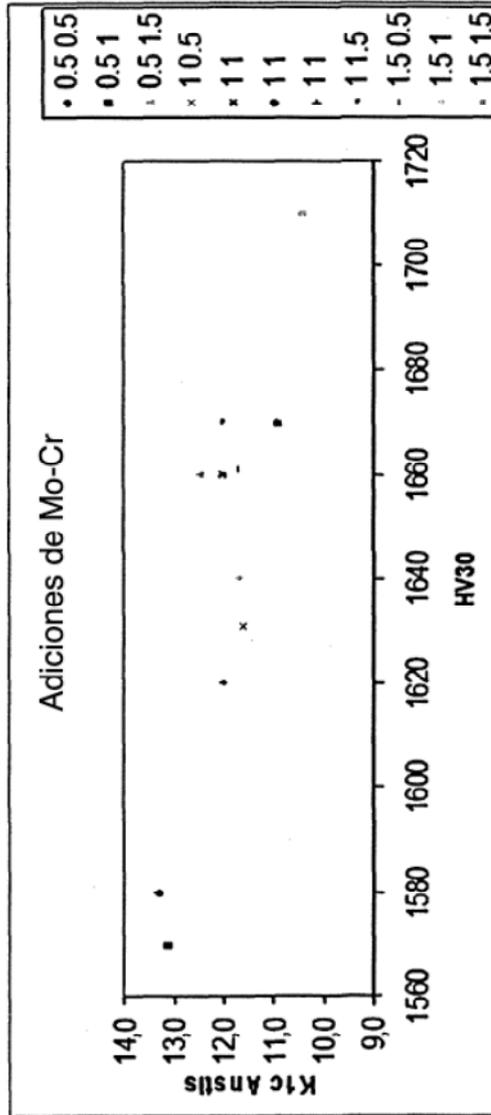


Fig. 10

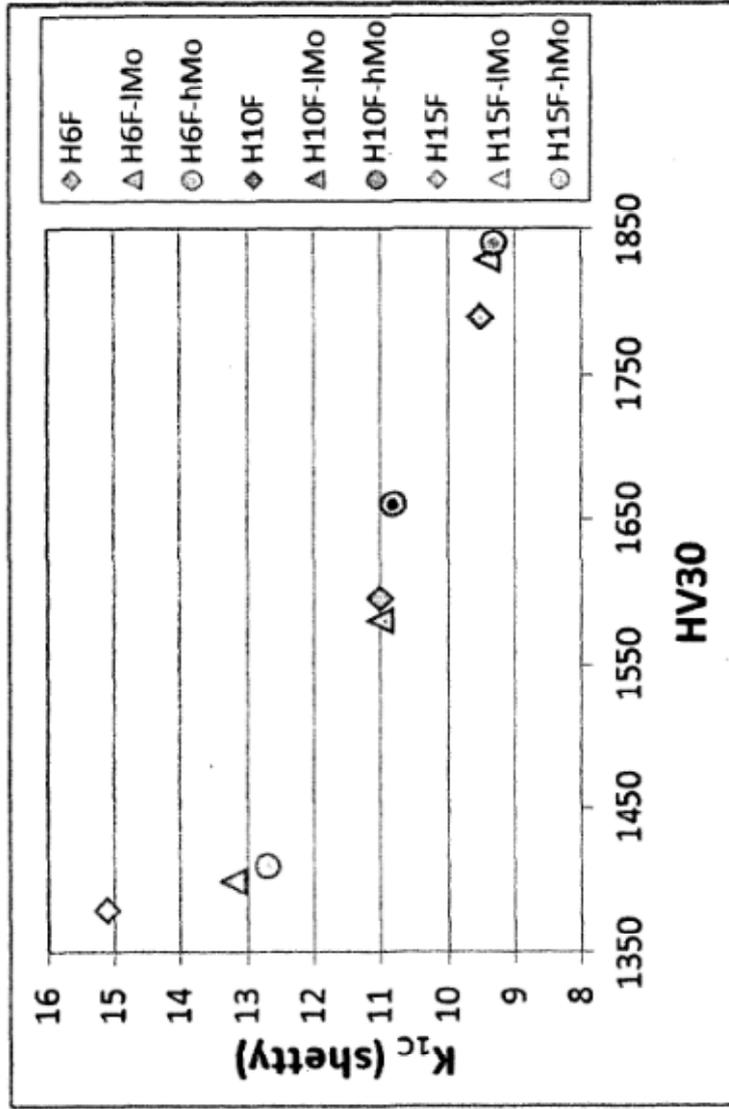


Fig. 11

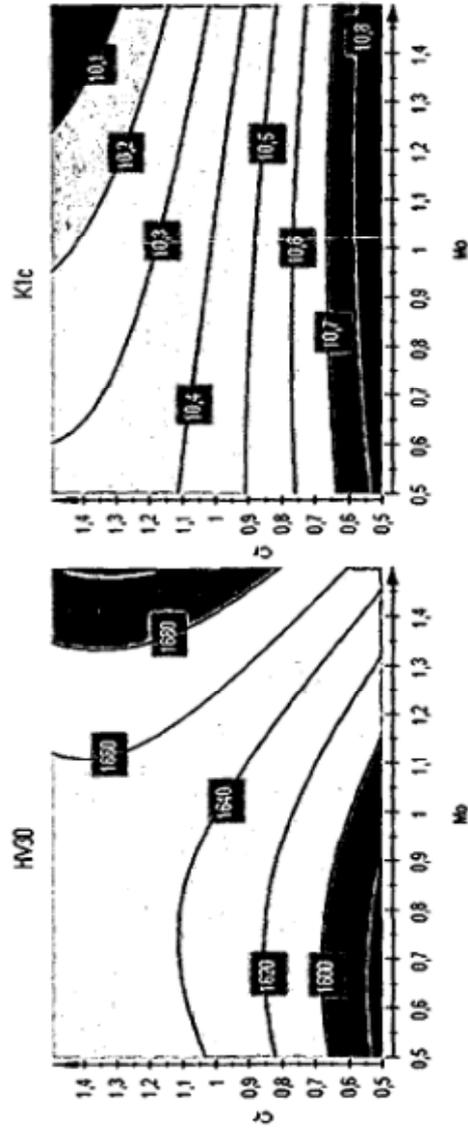


Fig. 12(A)

Fig. 12(B)