

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 050**

51 Int. Cl.:

B23K 20/12 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
C22C 27/04 (2006.01)
C22C 29/04 (2006.01)
C22C 32/00 (2006.01)
C22C 29/14 (2006.01)
B22F 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2012 E 16165329 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 3093357**

54 Título: **Aleación resistente al calor y método de fabricación de la misma**

30 Prioridad:

16.12.2011 JP 2011275971

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

23.07.2020

73 Titular/es:

**A.L.M.T. CORP. (100.0%)
1-11-11, Shiba 1-chome, Minato-ku
Tokyo 105-0014, JP**

72 Inventor/es:

**YAMAZAKI, SHIGEKAZU;
TSUJI, AYURI;
KATO, MASAHIRO y
IKEGAYA, AKIHIKO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 775 050 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 calor y método de fabricación de la misma

Campo de la técnica

Esta invención se refiere a una aleación resistente al calor y a un método de fabricación de la misma.

5 Antecedentes de la técnica

Una aleación a base de Mo se conoce como un material para su uso como miembro resistente al calor, particularmente en un entorno de alta temperatura, tal como una herramienta de soldadura por fricción-agitación, una herramienta plantilla de fundición de vidrio, un miembro de un horno industrial de alta temperatura, un orificio de extrusión en caliente, un tapón perforador de fabricación de tubos sin soldadura, una boquilla de canal caliente para moldeo por inyección, un molde de inserción de colada, un recipiente de deposición de calentamiento por resistencia, un motor de avión a reacción, o un motor de cohete.

Para mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la oxidación a una temperatura alta, se añaden diversos compuestos de o similares al Mo para obtener de ese modo aleaciones a base de Mo.

Se conoce como aditivo una aleación a base de Mo-Si-B tal como el Mo_5SiB_2 y se conoce una aleación a base de Mo con una estructura mixta de dos fases obtenida al añadir esta aleación a base de Mo-Si-B al Mo (Documento de Patente 1).

Además, también se conoce una aleación a base de Mo obtenida mediante la adición de una cerámica de carburo de titanio, de circonio, o de hafnio al Mo (Documento de Patente 2).

Además, se describe la fabricación de una aleación de Mo que contiene un compuesto a base de Mo-Si-B mediante la aleación mecánica de un polvo de Mo, un polvo de Si, y un polvo B y luego la compactación y el tratamiento térmico de los mismos (Documento de Patente 3).

Documento de técnica anterior

Documento de patente

Documento de Patente 1: JP-A-2008-114258

25 Documento de Patente 2: JP-A-2008-246553

Documento de Patente 3: Patente de los Estados Unidos de Número 7767138

Compendio de la invención

Problema a resolver por la invención

30 En la presente invención, por ejemplo, con respecto a la soldadura por fricción-agitación, en los últimos se ha ido cambiando gradualmente un objeto de soldadura desde el Al, que se usaba ampliamente de manera convencional, hacia un metal con un punto de fusión más alto, tal como una aleación a base de Fe, una aleación a base de FeCr (inoxidable), o hacia una aleación a base de Ti. Por lo tanto, se requiere un componente de soldadura por fricción-agitación que tenga mayores límite elástico y dureza adaptados al aumento del punto de fusión.

35 Sin embargo, ha habido un problema ya que las aleaciones de los documentos mencionados anteriormente tienen un límite elástico al 0,2 % de aproximadamente 100 MPa a 1.300 °C y, por lo tanto, ninguna de ellas satisface propiedades físicas tales como el límite elástico y la dureza adaptadas a dicho aumento en el punto de fusión del objeto de soldadura.

40 En vista de esto, se lleva a cabo el revestimiento superficial. Sin embargo, si el límite elástico o la dureza de una aleación como miembro base es bajo, existe la posibilidad de que se desprenda una película de revestimiento debido a la deformación de una herramienta.

Esta invención se ha realizado en vista de los problemas mencionados anteriormente y es un objeto de esta invención proporcionar una aleación resistente al calor que satisfaga propiedades físicas tales como el límite elástico y la dureza adaptadas a un aumento en el punto de fusión de un objeto de soldadura en comparación con las aleaciones convencionales.

45 Medios para resolver el problema

Para resolver los problemas mencionados anteriormente, un primer aspecto de esta invención es una aleación resistente al calor según la reivindicación 1.

Un segundo aspecto de esta invención es una herramienta de soldadura por fricción-agitación caracterizada por usar la aleación resistente al calor según el primer aspecto.

5 Un tercer aspecto de esta invención es una herramienta de soldadura por fricción-agitación caracterizada por tener, en una superficie de la herramienta de soldadura por fricción-agitación según el segundo aspecto, una capa de revestimiento hecha de al menos uno o más tipos de los elementos seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo IVa, elementos del Grupo Va, elementos del Grupo VIa, elementos del Grupo IIIb, y elementos del Grupo IVb distintos del C de los tipos de los elementos seleccionados del grupo de elementos.

Un cuarto aspecto de esta invención es un aparato de fricción-agitación caracterizado por comprender la herramienta de soldadura por fricción-agitación según el segundo o tercer aspecto.

10 Un quinto aspecto de esta descripción (aspecto referencia) es un método para fabricar la aleación resistente al calor según el primer aspecto, que comprende una etapa de mezcla de mezclar un polvo de Mo, un polvo de un compuesto a base de Mo-Si-B, y un polvo de carbonitruro de titanio, una etapa de moldeo de moldear por compresión a temperatura ambiente de un polvo mezclado obtenido mediante la etapa de mezcla, una etapa de sinterización de calentar un compacto, obtenido mediante la etapa de moldeo, a 1.600 °C o más y a 1.820 °C o menos en una atmósfera de presión reducida que contiene al menos nitrógeno; y una etapa de prensado de prensar isostáticamente en caliente (en adelante denominada "HIP", por sus siglas en inglés) en una atmósfera inerte un cuerpo sinterizado obtenido mediante la etapa de sinterización.

20 Además, un sexto aspecto de esta invención es un método de fabricación de la aleación resistente al calor según el primer aspecto, que se caracteriza por comprender una etapa de mezcla de mezclar un polvo de W, un polvo de Mo₅SiB₂, y un polvo de carbonitruro de titanio, y una etapa de sinterización de, mientras se presiona un polvo mezclado, obtenido mediante la etapa de mezcla, a 30 MPa o más y a 70 MPa o menos en una atmósfera de presión reducida, en una atmósfera que contiene al menos de hidrógeno, o en una atmósfera inerte, calentar el polvo mezclado a 1.700 °C o más y a 2.000 °C o menos.

Efecto de la invención

25 Según esta invención, es posible proporcionar una aleación resistente al calor que satisfaga propiedades físicas tales como el límite elástico y la dureza adaptadas a un aumento en el punto de fusión de un objeto de soldadura en comparación con las aleaciones convencionales.

Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de grano de los granos del carbonitruro de titanio en una aleación resistente al calor de la realización de esta invención.

La Figura 2 es un diagrama que muestra la distribución del tamaño de grano de los granos del carbonitruro de titanio en una aleación resistente al calor de esta descripción.

La Figura 3 es un diagrama de flujo que muestra un método de fabricación de una aleación resistente al calor de esta invención y de esta descripción.

35 La Figura 4 es una vista lateral que muestra una herramienta de soldadura por fricción-agitación 101 que usa una aleación resistente al calor de esta invención.

La Figura 5 es un diagrama que imita una fotografía ampliada de una sección transversal de una aleación resistente al calor según un Ejemplo de Referencia, en donde las fases están coloreadas de manera diferente.

40 La Figura 6 es un diagrama que muestra los resultados de difracción de rayos X de una aleación resistente al calor según un Ejemplo de Referencia.

La Figura 7 es un diagrama que muestra un diagrama de fase ternario Mo-Si-B (fuente: Nunes, C. A., Sakidja, R. y Perepezko, J. H.: Structural Intermetallics 1.997, ed. por M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner y M. Yamaguchi, TMS (1.997), 831-839).

Modo para llevar a cabo la invención

45 A continuación, se describirá en detalle una realización preferida de esta invención con referencia a los dibujos.

<Composición de aleación resistente al calor>

Primero, se describirá la composición de una aleación resistente al calor de esta invención.

50 La aleación resistente al calor de esta invención comprende una fase de ligante metálico que contiene el W elemento metálico, una fase compuesta que contiene un compuesto intermetálico a base de Mo-Si-B, y una fase de grano duro que contiene carbonitruro de titanio, en donde el resto es un compuesto y una impureza inevitables.

A continuación, se describirán las respectivas fases.

El W es esencial porque tiene un alto punto de fusión y una alta dureza y es excelente en resistencia a altas temperaturas y porque imparte propiedades físicas de un metal a la aleación resistente al calor.

5 El contenido de W está determinado por la relación con las relaciones de otros elementos que se describirán más adelante. Con el fin de impartir propiedades físicas de un metal a la aleación resistente al calor, el W es preferiblemente al menos un componente principal, es decir, un elemento cuyo contenido es el más alto, mientras que no es necesariamente un componente principal cuando se imparte resistencia adicional al desgaste a la aleación resistente al calor.

10 El compuesto a base de Mo-Si-B es esencial porque la dureza y el límite elástico al 0,2 % a alta temperatura se pueden aumentar añadiéndolo al Mo.

Como el compuesto a base de Mo-Si-B, se puede usar un compuesto constituido principalmente por Mo_5SiB_2 .

15 Además, como se usa el Mo_5SiB_2 , la relación de los componentes no es necesariamente completa. Por ejemplo, incluso si un compuesto que contiene al menos dos o más tipos de Mo, Si y B, tal como el Mo_3Si o el Mo_2B , está presente como un compuesto inevitable como el descrito más adelante, si el Mo_5SiB_2 es un componente principal, se puede obtener el efecto de esta invención.

20 Sin embargo, si el contenido del Mo_5SiB_2 es menos del 5 % en masa, no se puede obtener el efecto de aumentar la dureza a temperatura ambiente y del límite elástico al 0,2 % a alta temperatura. Por otro lado, si el contenido del Mo_5SiB_2 supera el 80 % en masa en el caso de la fase de ligante metálico de Mo o si el contenido de Mo_5SiB_2 supera el 75 % en masa en el caso de la fase de ligante metálico de W, la relación de volumen de la fase de ligante metálico que comprende W se vuelve tan pequeña que se degrada la capacidad para ser sinterizado haciendo que no se pueda obtener una densidad suficiente, lo que da como resultado que no se pueda obtener la resistencia mecánica requerida.

Por lo tanto, el contenido de Mo_5SiB_2 es preferiblemente el 5 % en masa o más y el 75 % en masa o menos.

Con el fin de aumentar la dureza a temperatura ambiente y el límite elástico al 0,2 % del cuerpo sinterizado, el contenido de Mo_5SiB_2 es más preferiblemente el 10 % en masa o más y el 30 % en masa o menos.

25 Como se describió anteriormente, la aleación con excelentes propiedades de esta invención se puede obtener en un amplio intervalo en términos del aditivo de modo que el contenido de Mo_5SiB_2 sea el 5 % en masa o más y el 75 % en masa o menos. Por lo tanto, también existe la ventaja de que es fácil controlar la cantidad de la adición del Mo_5SiB_2 en la fabricación de la aleación.

30 El carbonitruro de titanio es esencial porque la dureza a temperatura ambiente y el límite elástico al 0,2 % a alta temperatura de la aleación se pueden hacer más altos que los de una aleación resistente al calor que comprende sólo dos fases de Mo y una aleación a base de Mo-Si-B mediante la adición de la misma a la aleación resistente al calor y porque es una cerámica químicamente estable entre las cerámicas a base de Ti.

35 Sin embargo, si el contenido de carbonitruro de titanio es menos del 0,5 % en masa, no se puede obtener el efecto de aumentar la dureza a temperatura ambiente y el límite elástico al 0,2 % de alta temperatura. Por otro lado, si el contenido de carbonitruro de titanio excede el 75 % en masa, la relación de volumen de la fase de ligante metálico que comprende el W se vuelve tan pequeña que se degrada la capacidad para la sinterización haciendo que no se pueda obtener una densidad suficiente, lo que da como resultado que no se pueda obtener la resistencia mecánica requerida.

40 Por lo tanto, el contenido de carbonitruro de titanio es preferiblemente el 0,5 % en masa o más y el 75 % en masa o menos.

Con el fin de aumentar la dureza a temperatura ambiente y el límite elástico al 0,2 % del cuerpo sinterizado, el contenido de carbonitruro de titanio es más preferiblemente el 5 % en masa o más y el 16 % en masa o menos.

45 Como se describió anteriormente, la aleación con excelentes propiedades de esta invención se puede obtener en un amplio rango en términos del aditivo de manera que el contenido de carbonitruro de titanio sea el 0,5 % en masa o más y el 75 % en masa o menos. Por lo tanto, también existe la ventaja de que es fácil controlar la cantidad de la adición del carbonitruro de titanio en la fabricación de la aleación.

50 El carbonitruro de titanio de esta invención se define como $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($x = 0,3$ a $0,7$) y, específicamente, se pueden citar $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$, $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$, $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$, etc. Mientras que el $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ se conoce como típico, también son cerámicas duras los carbonitruros de titanio de otras composiciones y se puede obtener el mismo efecto que con el $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$. En lo sucesivo, TiCN y $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($x = 0,3$ a $0,7$) se denominarán como carbonitruro de titanio. Además, en la presente invención, $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ se abreviará y denominará como TiCN_5 y, asimismo, $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ y $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$ se denominarán respectivamente como TiCN_3 y TiCN_7 .

La aleación resistente al calor según esta invención puede contener compuestos e impurezas inevitables además de los componentes esenciales mencionados anteriormente.

Como las impurezas inevitables, hay componentes metálicos tales como Fe, Ni, Cr, Si, y B, C, N, O, etc.

5 Como compuestos inevitables, hay compuestos que contienen cada uno al menos dos o más tipos de Si, B, y Mo, Mo₂C, etc. Específicamente, cuando, se usa el Mo₅SiB₂ como un componente principal de la aleación a base de Mo-Si-B, hay MoB, Mo₃Si, y Mo₅Si₃. Estos compuestos pueden estar contenidos debido a un polvo de Mo₅SiB₂ usado como material. El Mo₂C se puede formar por reacción del carbono procedente de un ligante orgánico general que se mezcla/añade para mantener la forma en el moldeado del polvo, del carbono libre en el carbonitruro de titanio, o similar con el Mo, con el Mo₅SiB₂, o similar como un polvo de material de aleación.

10 Cuando se usa el Mo₅SiB₂ como el componente principal de la aleación a base de Mo-Si-B, estos compuestos inevitables no afectan a la dureza a temperatura ambiente y ni al límite elástico al 0,2 % a alta temperatura, que son la función y el efecto de esta invención, si la intensidad del pico del Mo₂C (101) es el 6,5 % y la intensidad del pico del Mo₃Si (211) es aproximadamente el 1,7 % con respecto a la intensidad del pico de línea más fuerte del Mo (110).

<Tamaño de grano>

15 A continuación, se describirán los tamaños de grano de las respectivas fases que forman la aleación resistente al calor.

[Carbonitruro de titanio]

El tamaño de grano medio del carbonitruro de titanio en la aleación resistente al calor de esta invención es preferiblemente 0,5 μm o más y 11 μm o menos. Esto es por las siguientes razones.

20 Primero, se describirá la razón para establecer el tamaño de grano medio en 0,5 μm o más.

Si el tamaño de grano medio se establece en menos de 0,5 μm, el tamaño de grano medio de un polvo de carbonitruro de titanio a mezclar debe ser menos de 0,5 μm. Sin embargo, en general, la presencia de tales granos finos tiende a causar fácilmente la agregación y los granos secundarios agregados tienden a formar granos notablemente gruesos mediante la sinterización y tienen a facilitar la formación de poros. Para evitar la formación de dichos granos notablemente gruesos, se debe reducir la temperatura de sinterización. Sin embargo, la disminución de la temperatura de sinterización provoca una reducción en la densidad del cuerpo sinterizado.

Por lo tanto, el tamaño de grano medio del carbonitruro de titanio es preferiblemente 0,5 μm o más.

A continuación, se describirá la razón para establecer el tamaño de grano medio en 11 μm o menos.

30 Si el tamaño de grano medio del carbonitruro de titanio en la aleación se establece en más de 11 μm, los granos de carbonitruro de titanio gruesos impiden la sinterización, por lo que el rendimiento de la sinterización es extremadamente bajo, lo que no puede decirse que sea industrial. Además, incluso si se sinterizan, existe el problema de que los granos de carbonitruro de titanio gruesos sirven como punto de partida de ruptura para reducir la resistencia mecánica.

Por lo tanto, el tamaño de grano medio del carbonitruro de titanio es preferiblemente 11 μm o menos.

35 En términos de aumentar la densidad del cuerpo sinterizado y de asegurar la uniformidad del cuerpo sinterizado, el tamaño de grano medio del carbonitruro de titanio es más preferiblemente de 0,5 a 7 μm y adicionalmente preferiblemente de 0,5 a 5 μm.

Aunque los detalles se describirán más adelante, el tamaño de grano medio mencionado en la presente invención es un valor obtenido mediante el método de intercepción de línea.

40 Como se muestra en la Figura 1, los granos de carbonitruro de titanio en la aleación son preferiblemente tales que la relación del número de los granos de carbonitruro de titanio de 1,5 a 3,5 μm es del 40 al 60 % de la totalidad de los granos de carbonitruro de titanio en la aleación. Esto es porque mientras el tamaño de grano medio de los granos de carbonitruro de titanio es preferiblemente de 0,5 a 5 μm como se describió anteriormente, cuando los tamaños de grano muestran una distribución aproximadamente normal, si la distribución del tamaño de grano es demasiado amplia, existe la posibilidad de generar una falta de uniformidad de la estructura del cuerpo sinterizado, es decir, la falta de uniformidad en las propiedades con respecto a las porciones del cuerpo sinterizado, y por otro lado debido a que es difícil obtener un polvo con un tamaño de grano altamente uniforme, esto conlleva a una desventaja en términos del costo de fabricación.

45 Además, los granos de carbonitruro de titanio pueden mejorar aún más el efecto de la adición de los mismos al mezclar granos finos y granos gruesos. Específicamente, como se muestra en la Figura 2, es más preferible que la relación del número de los granos de carbonitruro de titanio con tamaños de grano de 0,5 a 2,5 μm sea del 20 al 40 % de la totalidad de los granos de carbonitruro de titanio en la aleación y que la relación del número de los granos de

5 carbonitruro de titanio con tamaños de grano de 4,0 a 6,0 μm , sea del 10 al 30 % de la totalidad de los granos de carbonitruro de titanio en la aleación. Con esta distribución, los granos de carbonitruro de titanio de 0,5 μm a 2,5 μm en el lado del grano fino se ubican principalmente en los límites de grano del W para aumentar la resistencia del límite del grano del W (efecto A) mientras que los granos de carbonitruro de titanio de 4,0 a 6,0 μm en el lado del grano grueso contribuyen al efecto de aumentar la dureza de todo el volumen de la aleación resistente al calor (efecto B).

Si la relación del número de los granos de carbonitruro de titanio con tamaños de grano de 0,5 a 2,5 μm es menos del 20 %, la relación de los granos gruesos se vuelve tan alta que es difícil de obtener el efecto A, mientras que, si es más del 40 %, la relación de los granos finos se vuelve tan alta que es difícil de obtener el efecto B, lo que no es preferible.

10 Si la relación del número de los granos de carbonitruro de titanio con tamaños de grano de 4,0 a 6,0 μm es menos del 10 %, la relación de los granos gruesos se vuelve tan pequeña que es difícil de obtener el efecto B, mientras que, si es más del 30 %, la relación de los granos gruesos se vuelve tan alta que es difícil de obtener el efecto A, lo que no es preferible.

[Aleación a base de Mo-Si-B]

15 La aleación a base de Mo-Si-B en la aleación resistente al calor de esta invención está compuesta principalmente de Mo_5SiB_2 y preferiblemente tiene un tamaño de grano medio de 0,5 μm o más y de 20 μm o menos. Esto es porque, como en los Ejemplos descritos más adelante, es difícil fabricar industrialmente una aleación resistente al calor en la que el tamaño de grano medio de una aleación a base de Mo-Si-B es menos de 0,5 μm o más de 20 μm .

<Propiedades físicas>

A continuación, se describirán las propiedades físicas de la aleación resistente al calor.

20 La resistencia de la aleación resistente al calor de esta invención es tal que la dureza Vickers a 20 °C (dureza a temperatura ambiente) es 500Hv o más, que el límite elástico al 0,2 % a 1.200 °C es 500 MPa o más, y que la resistencia a la flexión a 1.200 °C es 600 MPa o más cuando la dureza Vickers (dureza a temperatura ambiente) es 850Hv o más.

25 Con estas propiedades físicas, la aleación resistente al calor se puede aplicar a un miembro resistente al calor, que debe tener un alto punto de fusión y una alta resistencia, tal como, por ejemplo, un miembro de soldadura por fricción-agitación para una aleación a base de Fe, para una aleación a base de FeCr, o para una aleación a base de Ti o similar.

La razón por la que se usa la dureza a temperatura ambiente como condición es la siguiente.

30 Cuando la aleación resistente al calor de esta invención se usa como un material de soldadura por fricción-agitación, a menudo se usa como un miembro base, aunque hay un caso donde se usa como una herramienta en sí misma, y luego se reviste en su superficie con una película de revestimiento hecha de al menos uno o más tipos de los elementos seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo IVa, elementos del Grupo Va, elementos del Grupo VIa, elementos del Grupo IIIb, y elementos del Grupo IVb distintos del C de la Tabla Periódica, o de un carburo, o de un nitruro, o de un carbonitruro de al menos uno o más tipos de los elementos seleccionados a partir de este grupo de
35 elementos, formando así una herramienta. En la presente invención, cuando se usa realmente la herramienta, primero, la herramienta gira mientras se empuja fuertemente dentro de un material de objeto de soldadura a temperatura ambiente, aumentando así la temperatura del objeto de soldadura por el calor de fricción. Por lo tanto, para evitar la deformación o la rotura del miembro base o el desprendimiento de la película de revestimiento del miembro base al comienzo de la rotación, la dureza a temperatura ambiente del miembro base debe ser alta.

40 Las condiciones de la aleación resistente al calor son las descritas anteriormente.

<Método de fabricación>

A continuación, se describirá un método de fabricación de la aleación resistente al calor de esta invención con referencia a la Figura 3.

45 El método de fabricación de la aleación resistente al calor de esta invención no está particularmente limitado siempre que pueda fabricar una aleación que satisfaga las condiciones mencionadas anteriormente.

Primero, los polvos de materia prima se mezclan en una relación predeterminada para producir un polvo mezclado (S1 en la Figura 3).

Como materias primas, se puede citar un polvo de W, un polvo de aleación a base de Mo-Si-B, y un polvo de carbonitruro de titanio. A continuación, se describirán brevemente las condiciones de los respectivos polvos.

50 Es preferible usar el polvo de W con una pureza del 99,99 % en masa o más y un tamaño de grano medio Fsss (Fisher Sub-Sieve Sizer, Analizador de tamaño de partícula media) de 1,0 a 5,0 μm .

La pureza del polvo de W al que se hace referencia en la presente invención se obtiene mediante un método de análisis del material de molibdeno descrito en la norma JIS H 1404, y representa una pureza del metal que no incluye valores de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si y Sn.

5 Como el polvo de aleación a base de Mo-Si-B, se usa polvo de Mo_5SiB_2 , en particular, es preferible usar un polvo de Mo_5SiB_2 con un valor BET (Brunauer, Emmet y Teller) de 0,07 a 1 m^2/g .

Es preferible usar el polvo de carbonitruro de titanio con un tamaño de grano medio Fsss (Fisher Sub-Sieve Sizer, Analizador de tamaño de partícula media) de 0,5 a 5,0 μm .

Un aparato y método para usar en la mezcla de los polvos no está particularmente limitado. Por ejemplo, se puede usar un mezclador conocido tal como un mortero, un mezclador de tipo V, o un molino de bolas.

10 Luego, el polvo mezclado obtenido se moldea por compresión para formar un compacto (S2 en la Figura 3).

Un aparato para su uso en el moldeo por compresión no está particularmente limitado. Se puede usar una máquina de moldeo conocida, tal como una máquina de prensado uniaxial o CIP (por sus siglas inglés, prensado isostático en frío). Como condición en la compresión, la temperatura en la compresión puede ser la temperatura ambiente (20 °C).

15 Por otro lado, la presión de moldeo es preferiblemente de 1 a 3 toneladas/ cm^2 . Esto es porque, si es menos de 1 tonelada/ cm^2 , el compacto no puede obtener una densidad suficiente mientras que, si excede de 3 toneladas/ cm^2 , la máquina de compresión aumenta de tamaño, lo que es desventajoso en términos de costo.

Luego, el compacto obtenido se sinteriza por calentamiento (S3 en la Figura 3).

20 Específicamente, el compacto se calienta preferiblemente a 1.600 °C o más y a 1.820 °C o menos en una atmósfera de presión reducida que contiene al menos nitrógeno (por ejemplo, atmósfera de N_2 , atmósfera mixta de N_2 -Ar, atmósfera mixta de N_2 - H_2 , o similar).

25 Esto es porque si la temperatura de calentamiento es menos de 1.600 °C, la sinterización se vuelve insuficiente, lo que lleva a una baja densidad de un cuerpo sinterizado, y porque si la temperatura de calentamiento es más de 1.820 °C, el Si en el polvo a base Mo-Si-B y el Ti en el polvo de carbonitruro de titanio reaccionan entre sí para formar un compuesto de bajo punto de fusión de modo que se expande un cuerpo sinterizado, lo que conduce igualmente a una baja densidad del cuerpo sinterizado. La razón por la que una atmósfera contiene al menos nitrógeno es que se desnitrifica el nitrógeno del carbonitruro de titanio de modo que disminuye la densidad de sinterización. Si bien, como se describió anteriormente, es preferible usar una atmósfera de presión reducida que contenga al menos nitrógeno, si se usa un método para establecer una atmósfera presurizada, por ejemplo, un método para llevar a cabo la sinterización HIP (por sus siglas en inglés) a una presión de 10 a 50 MPa, que se usa en el caso de una atmósfera de hidrógeno o de argón, también se habilita la sinterización a baja temperatura.

30 Luego, un cuerpo sinterizado obtenido mediante la sinterización de presión reducida mencionada anteriormente se somete a un tratamiento HIP (por sus siglas en inglés) en una atmósfera inerte (S4 en la Figura 3).

35 La razón para requerir tal etapa es que si se lleva a cabo un tratamiento a alta temperatura (tratamiento a una temperatura mayor de 1.820 °C) en la etapa de sinterización, el Ti y el Si reaccionan entre el uno con el otro para formar un compuesto de bajo punto de fusión como se describe arriba y debido a esto se forman poros en un cuerpo sinterizado, y por lo tanto, la temperatura en la etapa de sinterización no se puede establecer por encima de 1.820 °C, y por lo tanto, sólo mediante la etapa de sinterización en el rango de temperatura mencionado anteriormente, la densidad relativa de un cuerpo sinterizado obtenido apenas puede satisfacer el 96 %, por lo que no se puede obtener una aleación de alta densidad.

40 Por consiguiente, al suprimir la temperatura de calentamiento en la etapa de sinterización precedente y romper los microporos, lo que dificulta una mayor densidad, en el cuerpo sinterizado mediante la etapa HIP, se puede elevar la densidad del cuerpo sinterizado (densidad relativa del 96 % o más).

45 Como condiciones específicas del prensado, el tratamiento HIP (por sus siglas en inglés) se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera inerte a una temperatura de 1.400 a 1.800 °C a una presión de 152,0 a 253,3 MPa. Esto es porque la densidad no sube por debajo de estos rangos, mientras que, por encima de estos rangos, se requiere una máquina grande, lo que afecta al costo de fabricación.

50 En lugar del moldeo por compresión (S2 en la Figura 3), de la sinterización (S3 en la Figura 3), y del tratamiento HIP (por sus siglas en inglés) (S4 en la Figura 3) mencionados anteriormente, la aleación se puede fabricar mediante una etapa de sinterización a presión (prensado en caliente) mostrada en S5 en la Figura 3. Específicamente, cuando la aleación se fabrica mezclando un 60 % en masa o más de polvo de Mo_5SiB_2 y un polvo de TiCN_5 en un polvo de W, se usa la etapa de sinterización a presión.

En la etapa de sinterización a presión, el polvo mezclado se introduce en un molde de grafito y luego se sinteriza mediante calentamiento mientras se presiona con punzones en una máquina de sinterización a presión.

Como condiciones específicas, el calentamiento se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 30 a 70 MPa en una atmósfera de presión reducida o en una atmósfera de hidrógeno o inerte. La temperatura de calentamiento se establece preferiblemente de 1.700 °C a 2.000 °C cuando se mezclan el polvo de Mo₅SiB₂ y el polvo de TiCN₅ en el polvo de W.

5 La razón para requerir tal etapa es que en el caso donde se mezclan el 60 % en masa o más del polvo de Mo₅SiB₂ y del polvo de TiCN₅ con el polvo de Mo (realización de referencia), si la relación de volumen de una fase compuesta o de una fase de grano duro se vuelve alta, la relación de volumen de una fase de ligante metálico se vuelve baja, de modo que la densidad relativa de un cuerpo sinterizado obtenido se reduce a menos del 90 % solo por sinterización en una atmósfera y, por lo tanto, no se puede obtener una aleación de alta densidad incluso si se lleva a cabo un tratamiento HIP (por sus siglas en inglés).

10 La razón para el caso donde se mezclan el polvo de Mo₅SiB₂ y el polvo de TiCN₅ con el polvo W es la siguiente. En el caso del W de sinterización, tiende a ser difícil obtener un cuerpo sinterizado de alta densidad en comparación con el caso del Mo de sinterización. Además, cuando se añaden el polvo de Mo₅SiB₂ y el polvo de TiCN₅ al polvo de W, la densidad relativa de un producto sinterizado obtenido se vuelve menos del 90 % solo por la sinterización en una atmósfera y, por lo tanto, no se puede obtener una aleación de alta densidad incluso si se lleva a cabo un tratamiento HIP (por sus siglas en inglés).

El método de fabricación de la aleación resistente al calor de esta invención es como se describió anteriormente.

<Herramienta de soldadura por fricción-agitación mediante aleación resistente al calor>

20 La aleación resistente al calor de esta invención tiene la estructura descrita anteriormente. En la presente invención, una herramienta de soldadura por fricción-agitación 101 mostrada en la Figura 4 se describirá brevemente como un ejemplo de aplicación de la aleación resistente al calor de esta invención.

25 Como se muestra en la Figura 4, la herramienta de soldadura por fricción-agitación 101 comprende un vástago 102 que está conectado a un eje no ilustrado de un aparato de soldadura, una porción de hombro 103 que se pone en contacto con una superficie de un objeto de soldadura en el momento de la soldadura, y una porción de pasador 104 que se inserta en el objeto de soldadura en el momento de la soldadura.

Entre ellos, los miembros base de al menos el vástago 102 y la porción de pasador 104 están formados por la aleación resistente al calor según esta invención.

30 Para evitar que la aleación resistente al calor se oxide o se suelde al objeto de soldadura dependiendo de la temperatura durante el uso, la aleación resistente al calor se reviste preferiblemente en su superficie con una película de revestimiento hecha de al menos uno o más tipos de los elementos seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo IVa, elementos del Grupo Va, elementos del Grupo VIa, elementos del Grupo IIIb, y elementos del Grupo IVb distintos del C de la Tabla Periódica, o de un carburo, o de un nitruro, o de un carbonitruro de al menos uno o más tipos de los elementos seleccionados de este grupo de elementos. El espesor de la capa de revestimiento es preferiblemente de 1 a 20 μm. Si es menos de 1 μm, no se puede esperar el efecto mencionado anteriormente. Si es más de 20 μm, se produce una tensión excesiva, lo que da como resultado el desprendimiento de la película y, por lo tanto, el rendimiento se degrada de forma extrema.

35 Como tal capa de revestimiento, se puede citar una capa de TiC, TiN, TiCN, ZrC, ZrN, ZrCN, VC, VN, VCN, CrC, CrN, CrCN, TiAlN, TiSiN o TiCrN, o una película multicapa que incluye en al menos una o más de estas capas. En la presente invención, se sabe que la relación de composición de los elementos de la capa de revestimiento se puede establecer arbitrariamente. El TiCN mencionado anteriormente tampoco está limitado a los valores X de TiC_xN_{1-x} (x = 0,3 a 0,7) definidos en esta invención.

45 El método de formación de la capa de revestimiento no está particularmente limitado y la película de revestimiento se puede formar mediante un método conocido. Como métodos típicos, hay un tratamiento de PVD (por sus siglas en inglés, deposición física de vapor) tal como la pulverización catódica, un tratamiento de CVD (por sus siglas en inglés, deposición química de vapor) para el revestimiento mediante reacción química, un tratamiento de CVD (por sus siglas en inglés) de plasma para el revestimiento mediante la descomposición e ionización de un elemento gaseoso por plasma, etc. Cualquiera de los métodos es capaz de tratar películas desde una película de una sola capa hasta una película multicapa, cada una de las cuales puede exhibir una excelente adhesión cuando la aleación resistente al calor de esta invención se usa como miembro base.

50 Como se describió anteriormente, la aleación resistente al calor de esta invención comprende una fase de ligante metálico (primera fase), como un componente principal, que incluye una fase metálica de W, una fase compuesta (segunda fase) que contiene una aleación a base de Mo-Si-B, y una fase de grano duro (tercera fase) que contiene carbonitruro de titanio, en donde el resto es un compuesto y una impureza inevitables.

55 Por lo tanto, la aleación resistente al calor de esta invención puede satisfacer propiedades físicas tales como un límite elástico y una dureza adaptados a un aumento en el punto de fusión de un objeto de soldadura en comparación con las aleaciones convencionales.

Ejemplos

A continuación, esta invención se describirá con más detalle con referencia a los Ejemplos.

(Ejemplo 1)

5 Se fabricaron aleaciones resistentes al calor con diferentes contenidos de carbonitruro de titanio y se evaluaron las propiedades de las aleaciones obtenidas.

Las secuencias específicas fueron las siguientes.

<Fabricación de muestras>

10 Primero, se prepararon un polvo de Mo (realización de referencia), un polvo de W, un polvo de Mo_5SiB_2 , y un polvo de TiCN_5 como materias primas. Específicamente, el polvo de Mo tenía una pureza del 99,99 % en masa o más y un tamaño de grano medio según Fsss (por sus siglas en inglés) de 4,3 μm , mientras que un polvo de W tenía una pureza del 99,99 % en masa o más y un tamaño de grano medio según Fsss (por sus siglas en inglés) de 1,2 μm .

El polvo de Mo_5SiB_2 tenía un valor BET de 0,17 m^2/g .

Como el polvo de TiCN_5 , se hizo uso de un polvo de carbonitruro de titanio/número de modelo 5OR08 con un tamaño de grano medio según Fsss (por sus siglas en inglés) de 0,8 μm fabricado por A.L.M.T. Corporation.

15 Primero, se dará una descripción del caso donde se fabrica una aleación mezclando menos del 60 % en masa de un polvo de Mo_5SiB_2 y un polvo de TiCN_5 en un polvo de Mo (realización de referencia).

Primero, se usó parafina como ligante para mejorar la capacidad de moldeo y se añadió en una cantidad del 2 % en masa al peso total de los polvos.

20 Luego, estos polvos se mezclaron en las relaciones de mezcla que se muestran en la Tabla 1 usando un mortero para producir polvos mezclados y luego los polvos mezclados se moldearon por compresión en condiciones de una temperatura de 20 °C y una presión de moldeo de 3 toneladas/ cm^3 usando una máquina de prensado uniaxial, obteniendo así los compactos.

25 Luego, los compactos obtenidos se calentaron en una atmósfera de hidrógeno (presión atmosférica) a una temperatura de 1.600 °C a 1.820 °C (para más detalles, ver la Tabla 1 descrita más adelante), intentando así la sinterización de los compactos.

Luego, los cuerpos sinterizados (excluyendo aquellos que no se podían sinterizar) se sometieron a un tratamiento HIP (por sus siglas en inglés) en una atmósfera de Ar a una temperatura de 1.600 °C y a una presión de 202,7 MPa, fabricando así las aleaciones resistentes al calor.

30 Lo anterior es un método de fabricación de una aleación cuando se mezclan menos del 60 % en masa de un polvo de Mo_5SiB_2 y un polvo de TiCN_5 en un polvo de Mo (realización de referencia).

A continuación, se dará una descripción del caso donde se fabrica una aleación mezclando un 60 % en masa o más de un polvo de Mo_5SiB_2 y un polvo de TiCN_5 en un polvo de Mo (realización de referencia).

35 Primero, los polvos de materia prima se mezclaron en las relaciones de mezcla que se muestran en la Tabla 1 usando un mortero para producir polvos mezclados y luego los polvos mezclados se introdujeron en un molde de grafito y luego se comprimieron y calentaron en una atmósfera de argón en condiciones de temperatura de 1.600 a 1900 °C y una presión de moldeo de 30 a 70 MPa usando un horno de prensado en caliente con una función de prensado uniaxial, fabricando así las aleaciones resistentes al calor.

<Medición de la densidad relativa>

40 Luego, se midieron las densidades relativas de las aleaciones resistentes al calor obtenidas. La densidad relativa a la que se hace referencia en la presente invención es un valor expresado en % dividiendo una densidad medida para una muestra fabricada (en masa) por su densidad teórica.

A continuación, se describirá un método de medición específico.

(Medida de la densidad aparente)

45 La densidad aparente se obtuvo por el método de Arquímedes. Específicamente, se midieron los pesos en el aire y en el agua, y se obtuvo la densidad aparente usando la siguiente fórmula de cálculo.

densidad aparente = peso en el aire / (peso en el aire - peso en el agua) × densidad del agua

(Medida de la densidad teórica)

Primero, se obtuvo la densidad teórica de una aleación de Mo-Mo₅SiB₂ mediante la siguiente secuencia.

(1) Se midieron el % en masa para el Mo, para el Si y para el B en la masa mediante ICP-AES (por sus siglas en inglés) y esos valores se convirtieron en % en moles.

5 (2) Se trazó un punto de la composición en % en moles de Si y B en un diagrama de fases ternario que se muestra en la Figura 7 (ver un círculo negro en la Figura 7). Como la composición de la masa es principalmente Mo y Mo₅SiB₂, el punto trazado está en una línea recta que conecta un punto de una composición de Mo₅SiB₂ y un punto de una composición de Mo al 100 %.

10 (3) Como se muestra en la Figura 7, dado que la distancia entre el punto trazado y el punto de la composición del Mo al 100 % es X, y que la distancia entre el punto trazado y el punto de la composición del Mo₅SiB₂ es Y, la relación de X e Y se convierte en el 100 %. Mediante esta conversión, X representa una relación molar del Mo₅SiB₂ e Y representa una relación molar del Mo.

(4) El peso atómico de Mo se da como a (= 95,94 g/mol), el peso atómico de Mo₅SiB₂ se da como b (= 105,9 g/mol), la densidad de Mo se da como Ma (= 10,2 g/cm³), y la densidad de un miembro de masa de Mo₅SiB₂ ajustado idealmente en la composición se da como Mb (= 8,55 g/cm³).

15 (5) En la presente invención, la relación de la masa del Mo₅SiB₂ a la del Mo se expresa como sigue.

$$\text{Mo}_5\text{SiB}_2 : \text{Mo} = X \cdot b : Y \cdot a$$

Por lo tanto, la masa de la aleación completa se expresa de la siguiente manera.

$$\text{masa de la aleación completa} = X \cdot b + Y \cdot a$$

El volumen de la aleación completa se expresa de la siguiente manera.

20 volumen de la aleación completa = $(X \cdot b / Mb) + (Y \cdot a / Ma)$

Por lo tanto, la densidad de la aleación se obtiene por la masa de la aleación completa / el volumen de la aleación completa, de modo que

$$\text{densidad teórica } M_t = (X \cdot b + Y \cdot a) / [(X \cdot b / Mb) + (Y \cdot a / Ma)].$$

Luego, la densidad teórica de una aleación de Mo-Mo₅SiB₂-TiCN se obtuvo mediante la siguiente secuencia.

25 (6) La relación de la masa (0 a 1) del Ti en la masa se obtuvo mediante ICP-AES (por sus siglas en inglés) y las relaciones de las masas del C y del N también se obtuvieron mediante un análisis químico, calculando así una relación de la masa del (Zn5) a la del TiCN5.

(7) La densidad del TiCN5 se da como Mc (= 5,1 g/cm³) y la relación de la masa se convirtió a una relación del volumen.

Es decir, la relación del volumen del TiCN5 cuando se añadió se expresa como sigue.

30 Relación del volumen del TiCN5 = $[Zn5/Mc] / [Zn5/Mc + (1-Zn5) / Mt]$

La relación del volumen del Mo-Mo₅SiB₂ se expresa como sigue.

$$\text{Relación del volumen del Mo-Mo}_5\text{SiB}_2 = [(1-Zn5)/Mt] / [Zn5/Mc + (1-Zn5)/Mt]$$

(8) La densidad teórica de toda la masa se obtuvo multiplicando las relaciones de los volúmenes obtenidas por las densidades. La densidad teórica se obtuvo de la misma manera cuando se usaron TiCN3 y TiCN7.

35 Finalmente, la densidad relativa se obtuvo dividiendo la densidad aparente por la densidad teórica.

<Medición del tamaño de grano>

Luego, se midieron los tamaños de grano en las aleaciones resistentes al calor obtenidas mediante el siguiente método de intercepción de línea.

40 Específicamente, primero, se tomó una fotografía ampliada de 1.000 aumentos de una sección transversal para su medición y, en esta fotografía, se dibujó una línea recta arbitrariamente como se muestra en la Figura 5. Luego, con respecto a los granos cristalinos individuales cruzados por esta línea recta, se midieron los diámetros de esos granos cristalinos y se calculó la suma de los diámetros medidos. Luego, se obtuvo el tamaño de grano cristalino medio mediante la suma de los diámetros de grano medidos y el número de los granos medidos. Se estableció un campo visual de medición a 120 μm × 90 μm y se midieron 50 o más granos.

Se evaluó mediante un análisis de línea EPMA (por sus siglas en inglés) si cada uno de los granos cristalinos observados era Mo, Mo₅SiB₂, o TiCN₅.

<Medición de la dureza>

- 5 Usando un medidor de micro-dureza Vickers (número de modelo: AVK) fabricado por Akashi Corporation, se midió la dureza Vickers de cada aleación resistente al calor aplicando una carga de medición de 20 kg a 20 °C en la atmósfera. El número de puntos de medición se estableció en 5 y se calculó el valor promedio.

<Medición del límite elástico al 0,2 %>

La límite elástico al 0,2 % se midió mediante la siguiente secuencia.

- 10 Primero, se mecanizó la aleación resistente al calor a una longitud de aproximadamente 25 mm, a un ancho de 2,5 mm, y a un espesor de 1,0 mm, y sus superficies se pulieron usando papel de pulido de SiC, número 600.

Luego, la muestra se colocó en una máquina de prueba universal de alta temperatura (número de modelo: tipo 5867) fabricada por Instron Corporation de modo que la distancia entre las mordazas se estableció en 16 mm. Luego, se realizó una prueba de flexión de tres puntos en una atmósfera de Ar a 1.200 °C presionando un cabezal contra la muestra a una velocidad de cruceta de 1 mm/min, midiendo así el límite elástico al 0,2 %.

- 15 La Tabla 1 muestra las condiciones y los resultados de la prueba según un aspecto de la presente descripción (que es una realización de referencia)

[Tabla 1]

		Mezcla de polvos (% en masa)			Sinterización		Aleación			
		Mo	Mo ₅ SiB ₂	TiCN ₅	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Densidad relativa (-)	Dureza a temperatura ambiente Hv	Límite estático al 0,2 % a 1.200 °C (MPa)	Resistencia flexión a 1.200 °C (MPa)
Realizaciones de referencia	(1)	78,8	19,7	1,5	1.800	Presión normal	99,8	502	626	-
	(2)	77,6	19,4	3	1.600	ídem	96,5	555	652	-
	(3)	77,6	19,4	3	1.820	ídem	96,3	552	632	-
	(4)	77,6	19,4	3	1.800	ídem	99,1	565	673	-
	(5)	78,9	6,2	14,9	ídem	ídem	98,4	625	706	-
	(6)	72,0	18,0	10	ídem	ídem	99,2	659	675	930
	(7)	64,0	16,0	20	ídem	ídem	98,5	902	998	1.145
	(8)	56,6	20,1	23,3	ídem	ídem	98,3	1.035	867	1.022
	(9)	56,0	14,0	30	ídem	ídem	98,2	1.122	-	745
	(10)	40,0	10,0	50	ídem	ídem	98,0	1.498	-	632
	(11)	30,0	10,0	60	1.600	30	95,3	1.578	-	620
	(12)	30,0	10,0	60	1.900	70	98,7	1.610	-	628
	(13)	30,0	10,0	60	1.800	50	97,8	1.604	-	625
	(14)	12,0	10,0	78	ídem	ídem	97,5	1.715	-	619
	(15)	10,0	10,0	80	ídem	ídem	97,1	1.821	-	603

ES 2 775 050 T3

	(16)	54,2	44,3	1,5	ídem	Presión normal	99,8	805	673	-
	(17)	53,3	43,7	3	ídem	ídem	99,7	842	781	-
	(18)	49,5	40,5	10	ídem	ídem	99,4	916	884	988
	(19)	30,0	60,0	10	ídem	50	97,6	1.265	-	710
	(20)	10,0	80,0	10	ídem	50	97,4	1.412	-	602
Ejemplo Comparativo	(1)	80,0	20,0	0	ídem	Presión normal	99,7	470	570	-
	(2)	8,0	10,0	82	ídem	50	95,6	1.785	-	555
	(3)	81,0	0,0	19	ídem	Presión normal	99,7	545	471	-
	(4)	8,0	82,0	10	ídem	50	96,5	1.408	-	562

5 Como es claro de la Tabla 1, cuando se fabricó la aleación mezclando el polvo de Mo_5SiB_2 y el polvo de TiCN5 con el polvo de Mo (realización de referencia), la aleación en la que la relación de mezcla del polvo de TiCN5 era del 1 % en masa o más y del 25 % en masa o menos era excelente en el límite elástico al 0,2 % y en la dureza a temperatura ambiente en comparación con la aleación mezclada sin TiCN5. Es decir, se confirmó que el límite elástico al 0,2 % y la dureza se mejoraban mezclando TiCN5.

10 Además, la aleación en la que la relación de mezcla del polvo de TiCN5 era más del 25 % en masa y no más del 80 % en masa era más excelente en la dureza a temperatura ambiente en comparación con la aleación en la que la relación de mezcla del polvo de TiCN5 era del 25 % en masa o menos. Es decir, se confirmó que se mejoraba la dureza al aumentar la relación de mezcla del polvo de TiCN5.

Por otro lado, se observó que la aleación en la que la relación de mezcla del polvo de TiCN5 era del 82 % en masa se reducía la dureza y, por lo tanto, si la relación de mezcla era demasiado alta, se reducía la relación del volumen del Mo de modo que se reducía la función como material de unión.

(Ejemplo 2)

15 Se prepararon un polvo de W, un polvo de Mo_5SiB_2 , y un polvo de TiCN5 como materias primas.

Específicamente, el polvo de W tenía una pureza del 99,99 % en masa o más y un tamaño de grano medio según Fsss (por sus siglas en inglés) de 1,2 μm . Como el polvo de Mo_5SiB_2 y el polvo de TiCN5, se usaron los mismos polvos que en el Ejemplo 1.

20 Mientras que el método de fabricación fue el mismo que en el caso donde se fabricó la aleación mezclando el 60 % en masa o más de polvo de Mo_5SiB_2 y de polvo de TiCN5 con el polvo de Mo en el Ejemplo 1, las aleaciones resistentes al calor se fabricaron ajustando la temperatura de sinterización a 1.900 °C.

La Tabla 2 muestra los resultados de la prueba bajo las respectivas condiciones.

[Tabla 2]

		Mezcla del polvos (% en masa)			Sinterización		Aleación		
		W	Mo ₅ SiB ₂	TiCN5	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Dureza a temperatura ambiente Hv	Límite estático 0,2 % a 1.200 °C (MPa)	Resistencia flexión a 1.200 °C (MPa)
Esta invención	(1)	87,5	11,6	0,9	1.900	50	613	587	-
	(2)	83,0	11,0	6	1.700	30	738	-	702
	(3)	83,0	11,0	6	2.000	70	882	-	925
	(4)	83,0	11,0	6	1.900	50	874	-	910
	(5)	71,1	13,4	15,5	ídem	ídem	1.321	-	1.005
	(6)	70,7	9,3	20	ídem	ídem	1.434	-	716
	(7)	17,4	9,2	73,4	ídem	ídem	2.315	-	597
	(8)	65,0	28,1	6,9	ídem	ídem	1.209	-	939
	(9)	44,8	47,3	7,9	ídem	ídem	1.599	-	685
	(10)	17,4	73,4	9,2	ídem	ídem	1.779	-	595
Ejemplo Comparativo	(1)	88,3	11,7	0	ídem	ídem	553	495	-
	(2)	14,1	9,3	76,6	ídem	ídem	2.245	-	527
	(3)	89,6	4,6	5,8	ídem	ídem	602	542	-
	(4)	14,1	76,6	9,3	ídem	ídem	1.791	-	-

5 Como es claro de la Tabla 2, cuando se fabricó la aleación mezclando el polvo de Mo₅SiB₂ y el polvo de TiCN5 en el polvo de W, la aleación en la que la relación de mezcla del polvo de TiCN5 era del 0,5 % en masa o más era más excelente en el límite elástico al 0,2 % o en la resistencia a la flexión y en la dureza a temperatura ambiente en comparación con la aleación mezclada sin polvo de TiCN5. Es decir, se confirmó que el límite elástico al 0,2 % o la resistencia a la flexión y la dureza se mejoraban mezclando el polvo de TiCN5.

10 Por otro lado, se observó que la aleación en la que la relación de mezcla del polvo de TiCN5 era más del 75 % en masa se reducía la dureza y, por lo tanto, si la relación de mezcla era demasiado alta, se reducía la relación del volumen del W de modo que se reducía la función como material de unión.

La aleación en la que la relación de mezcla del polvo de Mo₅SiB₂ era del 5 % en masa o más era más excelente en el límite elástico al 0,2 % o en la resistencia a la flexión y en la dureza a temperatura ambiente en comparación con la aleación en la que la relación de mezcla del polvo de Mo₅SiB₂ era menos del 5 % en masa. Es decir, se confirmó que el límite elástico al 0,2 % o la resistencia a la flexión y la dureza se mejoraban al mezclar el polvo de Mo₅SiB₂.

15 Por otro lado, se observó que la aleación en la que la relación de mezcla del polvo de Mo₅SiB₂ era más del 75 % en masa se reducía la dureza y, por lo tanto, si la relación de mezcla era demasiado alta, se reducía la relación en volumen del W de modo que se reducía la función como material de unión.

20 En particular, se apreció que cuando se usaba el polvo de W en lugar del Mo, había una ventaja en ser excelente en las propiedades a temperaturas más altas y que, como se muestra en la Tabla 3, la dureza a 1.000 °C y el límite elástico al 0,2 % a 1.400 °C excedieron en gran medida los valores obtenidos cuando se usaba el polvo de Mo.

[Tabla 3]

	Mezcla de polvos (% en masa)				Aleación		
	W	Mo	Mo ₅ SiB ₂	TiCN ₅	Dureza a temperatura ambiente Hv	Dureza a 1.000 °C Hv	Límite estático al 0,2 % a 1.400 °C (MPa)
Referencia (1)	-	72,0	18,0	10,0	659	317	265,3
Esta Invención (2)	83,0	-	11,0	6,0	874	560	586,2

(Ejemplo de referencia 3)

5 A continuación, se fabricaron y probaron las aleaciones en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de mezcla del polvo era del 77,6 % en masa de polvo de Mo, del 19,4 % en masa de polvo de Mo₅SiB₂, y del 3 % de polvo de TiCN₅, que estos eran polvos de Mo₅SiB₂ preparados con un tamaño de grano de 0,07, 0,7 y 1,0 m²/g en valor BET, y que la temperatura de sinterización se estableció en 1.800 °C. La Tabla 4 muestra los tamaños de grano del polvo y los resultados de la prueba. Actualmente, es difícil fabricar un polvo de Mo₅SiB₂ fuera de un rango de 0,07 a 1,0 en valor BET. Esto se debe a que un polvo de Mo₅SiB₂ es muy duro y a que el control de la composición es difícil en el caso de los granos gruesos.

[Tabla 4]

	Materia prima de Mo ₅ SiB ₂	Aleación				
	BET (m ² /g)	Tamaño de grano medio Mo ₅ SiB ₂ (µm)	Tamaño de grano medio TiCN ₅ (µm)	Densidad relativa (-)	Dureza a temperatura ambiente Hz	Límite elástico al 0,2% a 1.200 °C (MPa)
Referencia	1,0	0,5	3	96,1	542	569
	0,7	1	3	97,3	545	560
	0,07	20	3	96,8	547	574

Como se muestra en la Tabla 4, el tamaño de grano medio del polvo de Mo₅SiB₂ en la aleación de la muestra que era sinterizable era de 0,5 µm a 20 µm.

15 A partir de este resultado, se observó que no era posible fabricar una aleación resistente al calor en la que el tamaño de grano medio del Mo₅SiB₂ era menos de 0,5 µm o más de 20 µm.

(Ejemplo de referencia 4)

20 A continuación, se fabricaron y probaron aleaciones en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de mezcla del polvo era del 77,6 % en masa de polvo de Mo, del 19,4 % en masa de polvo de Mo₅SiB₂, y del 3 % de polvo de TiCN₅, que estos eran polvos de TiCN₅ preparados con diferentes tamaños de grano en polvo, y que la temperatura de sinterización se ajustó a 1.800 °C. La Tabla 5 muestra los tamaños de grano del polvo y los resultados de la prueba.

ES 2 775 050 T3

[Tabla 5]

	Materia prima TiCN5	Aleación				
	Tamaño de grano medio (µm)	Tamaño de grano medio Mo ₅ SiB ₂ (µm)	Tamaño de grano medio TiCN5 (µm)	Densidad relativa (-)	Dureza a temperatura ambiente Hz	Límite elástico al 0,2% a 1.200 °C (MPa)
Referencia	0,5	3,3	0,5	96,9	503	515
	2,3	3,9	5,0	98,3	551	661
	3,7	3,7	7,0	97,7	536	640
	5,0	3,5	11	97,5	510	529
Ejemplo comparativo	0,4	No sinterizable				
	6	No sinterizable				

Como se desprende de la Tabla 5, el tamaño de grano medio del TiCN5 en la aleación que era sinterizable era de 0,5 a 11 µm.

- 5 A partir de este resultado, se apreció que no era posible fabricar una aleación resistente al calor en la que el tamaño de grano medio del TiCN5 era menos de 0,5 µm o más de 11 µm.

(Ejemplo de referencia 5)

- 10 A continuación, se fabricaron las aleaciones de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de mezcla del polvo era del 77,6 % en masa de polvo de Mo, del 19,4 % en masa de polvo de Mo₅SiB₂, y del 3 % de polvo de TiCN5. Luego, se evaluó la relación entre la relación del número de los granos de TiCN5 con tamaños de grano de 1,5 a 3,5 µm en los granos del TiCN5 en la aleación y las propiedades de la aleación. La Tabla 6 muestra las condiciones y los resultados de la prueba. La relación del número de los granos del TiCN5 de 1,5 a 3,5 µm se controló usando polvos de carbonitruro de titanio (números de modelo: 5MP15, 5MP30) fabricados por A.L.M.T. Corporation y clasificándolos para el ajuste.

15 [Tabla 6]

	Aleación							
	Composición (% en masa)		Tamaño de grano medio Mo ₅ SiB ₂ (µm)	TiCN5		Densidad relativa (-)	Dureza a temperatura ambiente Hz	Límite elástico al 0,2% a 1.200 °C (MPa)
	Si	B		Tamaño de grano medio TiCN5 (µm)	% de 1,5 a 3,5 µm			
Referencia	1,46	0,7	3,7	3,3	40	99,3	551	671
	ídem	ídem	4,0	3,3	60	98,9	547	669
Ejemplo comparativo	ídem	ídem	3,9	3,3	30	95,9	529	628
	La fabricación en difícil cuando TiCN5 de 1,5 a 3,5 µm es mayor del 60%							

Como se muestra en la Tabla 6, la aleación en la que la relación del número de los granos del TiCN5 con los tamaños de grano de 1,5 a 3,5 µm en los granos del TiCN5 en la aleación era del 40 % o del 60 % era excelente en dureza a temperatura ambiente y en el límite elástico al 0,2 % en comparación con la aleación del 30 %.

5 Un polvo de TiCN5 de más del 60 % es un polvo con un tamaño de grano altamente uniforme y es difícil de obtener, lo que conlleva una desventaja en términos del costo de fabricación. Por consiguiente, es preferible el rango con el límite superior e inferior mencionado anteriormente.

A partir de este resultado, se observó que la aleación en la que la relación del número de los granos del TiCN5 de 1,5 a 3,5 µm en los granos del TiCN5 en la aleación era del 40 % al 60 % era excelente en dureza a temperatura ambiente y en el límite elástico al 0,2 %.

10 (Ejemplo de referencia 6)

A continuación, se fabricaron las aleaciones de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de mezcla del polvo era del 77,6 % en masa de polvo de Mo, del 19,4 % en masa de polvo de Mo₅SiB₂, y del 3 % de polvo de TiCN5, y que la temperatura de sinterización se ajustó a 1.800 °C. Luego, se evaluó la relación entre las relaciones de los números de granos del TiCN5 con tamaños de grano de 0,5 a 2,5 µm y de 4,0 a 6,0 µm en los granos del TiCN5 en la aleación y las propiedades de la aleación. La Tabla 7 muestra las condiciones y los resultados de la prueba. La relación del número de los granos del TiCN5 de 0,5 a 2,5 µm y la relación del número de los granos del TiCN5 de 4,0 a 6,0 µm se controlaron mezclando un polvo de TiCN5 con un tamaño de grano medio de 1,5 µm y un polvo de TiCN5 con un tamaño de grano medio de 5,0 µm, y cambiando la relación de mezcla de estos polvos de materia prima.

20 [Tabla 7]

	Aleación						
	Tamaño de grano medio Mo ₅ SiB ₂ (µm)	TiCN5			Densidad relativa (-)	Dureza a temperatura ambiente Hz	Límite elástico al 0,2% a 1.200 °C (MPa)
		Tamaño de grano medio (µm)	% de 0,5 a 2,5 µm	% de 4,0 a 6,0 µm			
Referencia	4,1	3,5	20	30	99,3	563	684
	3,9	2,2	40	10	99,5	569	692
Ejemplo comparativo	4,2	3,8	15	35	95,7	522	548
	4,0	1,9	45	5	98,7	538	632

25 Como se muestra en la Tabla 7, la aleación en la que la relación del número de los granos del TiCN5 con los tamaños de grano de 0,5 a 2,5 µm en los granos del TiCN5 en la aleación que era del 20 % o del 40 % era excelente en la dureza a temperatura ambiente, en el límite elástico al 0,2 %, y en la densidad relativa en comparación con la aleación del 15 % o del 45 %.

Del mismo modo, la aleación en la que la relación del número de los granos del TiCN5 con los tamaños de grano de 4,0 a 6,0 µm en los granos del TiCN5 en la aleación era del 10 % o del 30 % era excelente en la dureza a temperatura ambiente, en el límite elástico al 0,2 %, y en densidad relativa en comparación con la aleación del 5 % o del 35 %.

30 A partir de este resultado, se observó que la aleación en la que la relación del número de los granos del TiCN5 con los tamaños de grano de 0,5 a 2,5 µm en los granos del TiCN5 en la aleación era del 20 % al 40 % y además la relación del número de los granos del TiCN5 con tamaños de grano de 4,0 a 6,0 µm en los granos del TiCN5 en la aleación era del 10 % a 30 %, era excelente en la dureza a temperatura ambiente, en el límite elástico al 0,2 %, y en la densidad relativa.

(Ejemplo de referencia 7)

35 Las aleaciones se fabricaron en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que los cuerpos sinterizados con diversas proporciones de mezcla de polvo se fabricaron a una temperatura de sinterización de 1.800 °C. Además, las aleaciones se fabricaron en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que, en lugar de la sinterización a presión normal y el tratamiento HIP (por sus siglas en inglés) en el Ejemplo 1, se llevó a cabo el tratamiento HIP (por sus siglas en inglés) de sinterización a una temperatura de 1.600 °C a una presión de 30 MPa. La Tabla 8 muestra los resultados de la comparación de las densidades de la aleación, después de la sinterización, después del tratamiento

40

HIP (por sus siglas en inglés), y después del tratamiento HIP (por sus siglas en inglés) de sinterización, de los cuerpos sinterizados obtenidos por estos métodos de fabricación.

[Tabla 8]

	Mezcla de polvos (% en masa)			Densidad relativa (%)		
	Mo	Mo ₅ SiB ₂	TiCN ₅	Sinterización a presión normal y 1.800 °C	Sinterización a presión normal y 1800 °C → HIP a 1.600 °C	HIP de sinterización a 1.600 °C
Referencia	79,2	19,8	1	95,1	99,8	95,5
	77,6	19,4	3	93,2	99,1	94,2
	54,4	44,6	1	95,4	99,8	95,6
	53,3	43,7	3	94,9	99,7	95,3
	52,2	42,8	5	92,5	99,5	94,0

- 5 Como es claro de la Tabla 8, cualquiera de las aleaciones aumentó en densidad relativa después del tratamiento de HIP (por sus siglas en inglés) más que después de la sinterización y, por lo tanto, se observó que, combinando la sinterización y el tratamiento HIP (por sus siglas en inglés), era posible aumentar la densidad de la aleación mientras se suprime la temperatura de sinterización. Además, se apreció que, sólo mediante el tratamiento HIP (por sus siglas en inglés) de sinterización a baja temperatura, era posible obtener la aleación con aproximadamente la misma densidad relativa que la obtenida por la sinterización a presión normal.

(Ejemplo de referencia 8)

- 15 A continuación, se fabricaron y probaron las aleaciones en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de mezcla del polvo era del 77,6 % en masa de polvo de Mo, del 19,4 % en masa de polvo de Mo₅SiB₂, y del 3 % de polvo de carbonitruro de titanio, que se prepararon TiCN₃, TiCN₅, y TiCN₇ como polvos de carbonitruro de titanio, y que la temperatura de sinterización se ajustó a 1.800 °C. La Tabla 9 muestra los tamaños de grano del polvo y los resultados de la prueba.

[Tabla 9]

Mezcla de polvos			Aleación				
Mo (% masa)	Mo ₅ SiB ₂ (% masa)	Carbonituro de titanio (% masa)	Tamaño grano medio (µm)		Densidad relativa (-)	Dureza a temperatura ambiente Hz	Límite elástico al 0,2% a 1.200 °C (MPa)
			Mo ₅ SiB ₂	Carbonituro de titanio			
77,6	19,4	TiCN5 3	3,5	3,1	99,1	565	673
ídem	ídem	TiCN3 3	ídem	ídem	99,3	550	662
ídem	ídem	TiCN7 3	ídem	ídem	99,1	578	685
Referencia							

Como resultado, el TiCN3 y el TiCN7 hicieron posible obtener aproximadamente la misma dureza a temperatura ambiente y el mismo límite elástico al 0,2 % que los obtenidos con el TiCN5.

(Ejemplo de referencia 9)

- 5 Entre los productos mencionados anteriormente de esta invención, se llevó a cabo la difracción de rayos X en las siguientes condiciones con respecto a la aleación fabricada con el 49,5 % en masa de polvo de Mo, el 40,5 % en masa de polvo de Mo₅SiB₂, y el 10 % en masa de polvo de TiCN5 (ver Ejemplo 1). Las condiciones específicas fueron las siguientes.

Aparato: aparato de difracción de rayos X (número de modelo: RAD-IIB) fabricado por Rigaku Corporation

Recipiente: Cu (difracción de rayos K α X)

- 10 Ángulo de apertura de la ranura de divergencia y de la ranura de dispersión: 1°

Ancho de apertura de la ranura de recepción: 0,3 mm

Ancho de apertura de la ranura de recepción para monocromador: 0,6mm

Corriente del tubo: 30 mA

Voltaje del tubo: 40kV

- 15 Velocidad de escaneo: 1,0°/min

Los resultados se muestran en la Figura 6.

Como se muestra en la Figura 6, se observaron los picos debidos al Mo₂C y al Mo₃Si como compuestos inevitables, en donde la intensidad máxima del pico del Mo₂C (101) era del 6,5 % y la intensidad del pico del Mo₃Si (211) era aproximadamente del 1,7 % con respecto a la intensidad del pico de la línea más fuerte del Mo (110).

- 20 Por consiguiente, se apreció que, si el contenido de los compuestos inevitables era tan bajo como este nivel, los compuestos inevitables no afectarían a la dureza a temperatura ambiente y al límite elástico al 0,2 % a alta temperatura, que eran la función y el efecto de esta invención .

Aplicabilidad industrial

- 25 Si bien esta invención se ha descrito con referencia a la realización y los Ejemplos, esta invención no se limita a los mismos.

Por ejemplo, mientras que, en la realización mencionada anteriormente, se ha dado la descripción del caso donde la aleación resistente al calor se aplica a la herramienta de soldadura por fricción-agitación, esta invención no se limita a la misma y es aplicable a un miembro resistente al calor para su uso en un entorno de alta temperatura, tal como una herramienta plantilla de fundición de vidrio, un miembro de un horno industrial de alta temperatura, un orificio de extrusión en caliente, un tapón perforador de fabricación de tubos sin soldadura, una boquilla de canal caliente para moldeo por inyección, un molde de inserción de colada, un recipiente de deposición de calentamiento por resistencia, un motor de avión a reacción, o un motor de cohete.

Descripción de los símbolos

101 herramienta de soldadura por fricción-agitación

- 35 102 vástago

103 porción de hombro

104 porción del pasador

REIVINDICACIONES

1. Una aleación resistente al calor caracterizada por consistir en una primera fase que es una fase de metal de W, una segunda fase de Mo_5SiB_2 , y una tercera fase de carbonitruro de titanio, y un resto que son compuestos e impurezas inevitables, en donde los compuestos inevitables son MoB, Mo_3Si , Mo_5Si_3 , y Mo_2C ,
- 5 en donde una composición de carbonitruro de titanio se expresa por $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$, en donde x es de 0,3 a 0,7;
en donde el contenido de carbonitruro de titanio es el 0,5 % en masa o más y el 75 % en masa o menos;
en donde el contenido de Mo_5SiB_2 es el 5 % en masa o más y el 75 % en masa o menos.
2. La aleación resistente al calor según la reivindicación 1, caracterizada porque una relación del número de granos del carbonitruro de titanio con tamaños de grano de 1,5 a 3,5 μm en la aleación es del 40 al 60 % de todos los granos del carbonitruro de titanio en la aleación.
- 10 3. La aleación resistente al calor según una cualquiera de las reivindicación 1 o 2, caracterizada por tener una dureza Vickers de 500Hv o más a 20 °C y un límite elástico al 0,2 % de 500 MPa o más a 1.200 °C.
4. Una herramienta de soldadura por fricción-agitación caracterizada por usar la aleación resistente al calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 como al menos uno de un vástago y de una porción de pasador de una
- 15 herramienta de soldadura por fricción-agitación.
5. Una herramienta de soldadura por fricción-agitación caracterizada por tener, en una superficie de la herramienta de soldadura por fricción-agitación según la reivindicación 4, una capa de revestimiento hecha de al menos uno o más tipos de los elementos seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo IVa, elementos del Grupo Va, elementos del Grupo VIa, elementos del Grupo IIIb, y elementos del Grupo IVb distintos del C de la Tabla Periódica, o de un carburo, o de un nitruro, o de un carbonitruro de al menos uno o más tipos de los elementos seleccionados del grupo de elementos.
- 20 6. Un aparato de fricción-agitación caracterizado por comprender la herramienta de soldadura por fricción-agitación según la reivindicación 4 o 5.
7. Un método de fabricación de la aleación resistente al calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:
- 25 una etapa de mezcla de mezclar un polvo de W, un polvo de Mo_5SiB_2 , y un polvo de carbonitruro de titanio; y
una etapa de sinterización de, mientras se presiona un polvo mezclado, obtenido mediante la etapa de mezcla, a 30 MPa o más y a 70 MPa o menos en una atmósfera de presión reducida, una atmósfera que contiene al menos hidrógeno, o una atmósfera inerte, calentar el polvo mezclado a 1.700 °C o más y a 2.000 °C o menos.

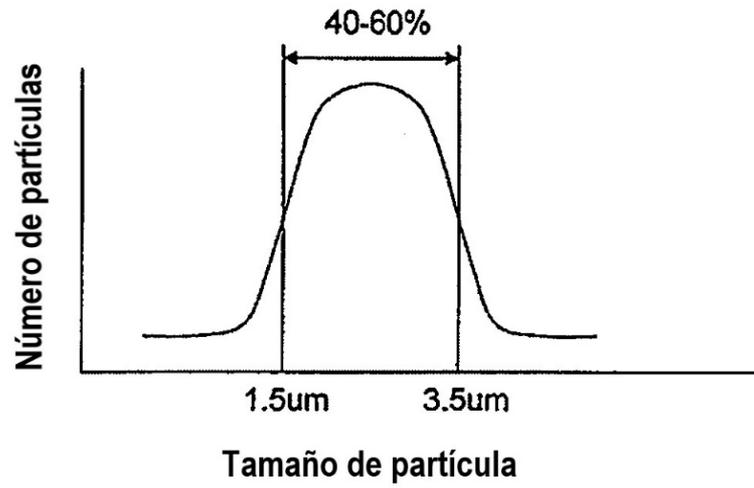


Figura 1

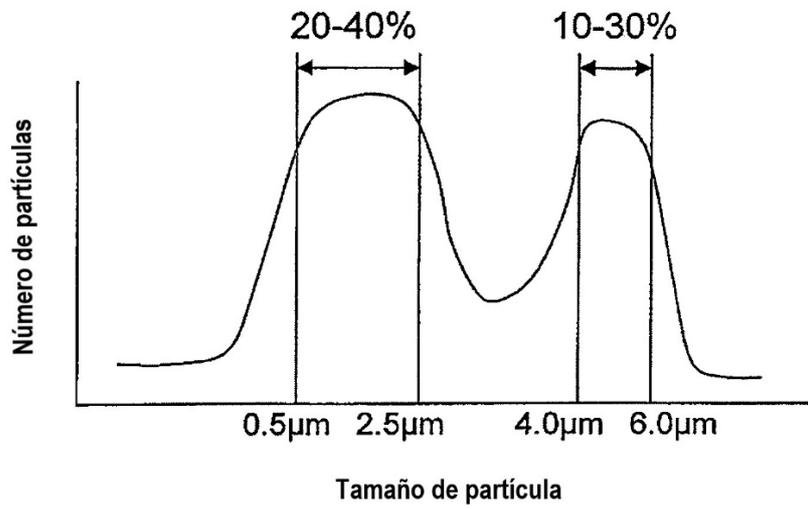


Figura 2

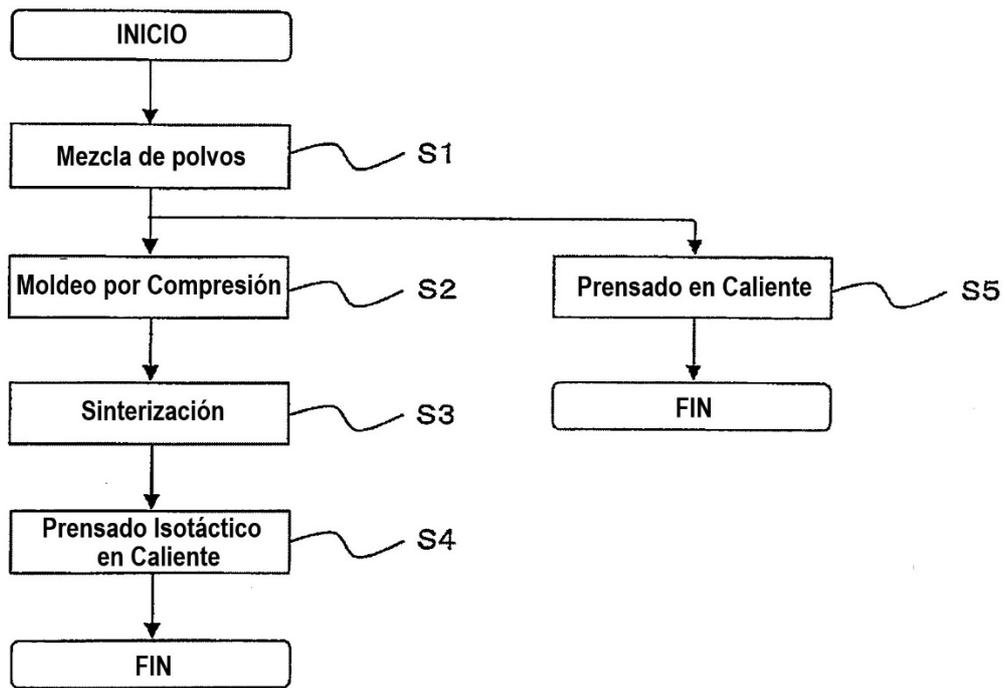


Figura 3

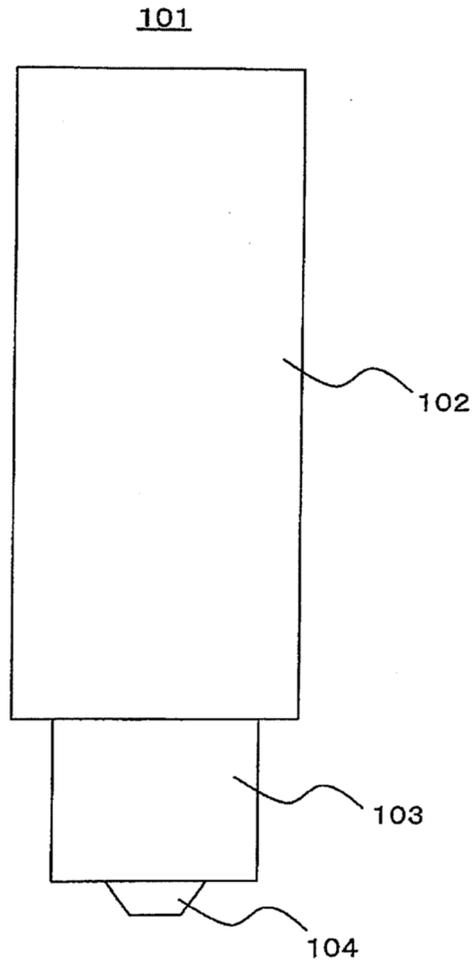


Figura 4

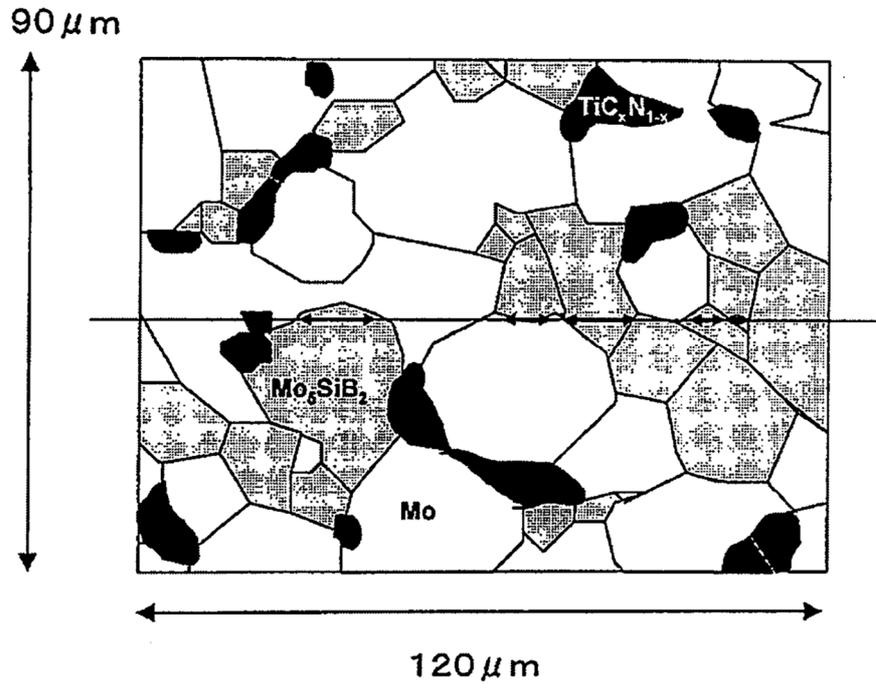


Figura 5

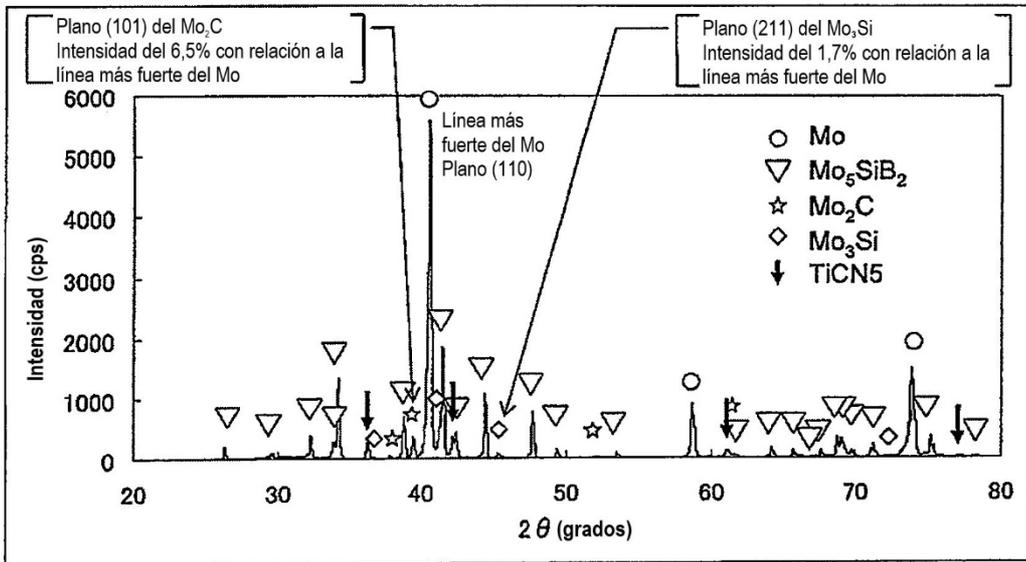


Figura 6

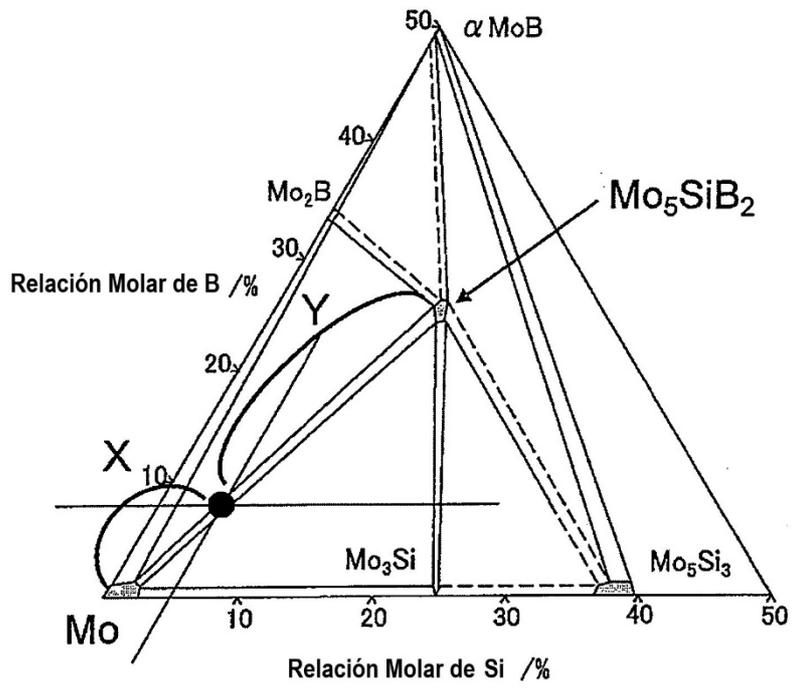


Figura 7