

383779



383779

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C. 22</u>
SUBCLASE <u>C</u>

Nº 383.779

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: UGINE-CARBONE

Domicilio: 45 Rue des Acacias, PARIS 17e, Francia.

Enunciado: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALEACIONES DURAS.

Prioridad: de la solicitud de patente austríaca nº A 9227/69 del 30 setiembre 1.969.

MGG.-

383779



1 El invento se refiere a una aleación de material duro sinterizado que contiene un metal auxiliar y a un procedimiento para su fabricación.

5 Los primeros metales duros sinterizados utilizables se componían de monocarburo de wolframio (WC) con un metal auxiliar a base de un metal férrico, preferentemente cobalto. Posteriormente se desarrollaron, para el mecanizado de materiales de viruta larga, metales duros de varios carburos a base de WC-TiC-Co y WC-TiC-TaC-Co, en los que una parte importante de los carburos se hallaba en forma de cristales compuestos de carburo. Modernamente se intentó también con éxito la sustitución total o parcial del TaC de los metales duros antes mencionados por HfC o cristales compuestos y mezcla de HfC/NbC.

15 Hace tiempo también se analizaron las propiedades de otros materiales metálicos duros, como nitruros, boruros y siliciuros de los metales de transición de los grupos IVa a VIa del sistema periódico. Sin embargo, no fue posible fabricar o emplear metales duros tenaces, aglomerados con un metal auxiliar, basados en estos materiales duros, para fines de mecanización. Por un lado, los materiales duros mencionados son siempre mucho más quebradizos que los correspondientes carburos y, por otro, generalmente reaccionan de forma indeseada durante la sinterización con los metales auxiliares líquidos, dando lugar a aleaciones compuestas quebradizas.

20 También se conocen los análisis, preferentemente de tipo químico-estructural, de carbonitruros, es decir de cristales compuestos de nitruros y carburos isotipos, pero la literatura no informa de ningún aspecto positivo acerca

25

30

383779



1 de la posibilidad de su aglomerado con metales auxiliares
para formar metales duros sinterizados más o menos tenaces
ni de su empleo para fines de mecanización.

5 De forma sorprendente se comprobó que los nitruros
y los nitruros que contienen carburo, estos últimos prefe-
rentemente en forma de cristales compuestos, dan lugar a
aleaciones tenaces de materiales duros sinterizados cuando
los mencionados materiales representan al menos el 35 % en
10 peso de la fase de material duro, poseen en especial un con-
tenido en oxígeno máximo del 0,15 % en peso y cuando, en lu-
gar del metal auxiliar puro, se utilizan aleaciones de meta-
les auxiliares a base de metales del grupo del hierro (Fe,
Ni,Co) y de metales del grupo del cromo (Cr,Mo,W). Además
de ello es preciso observar condiciones especiales durante
15 la fabricación de los materiales duros y en especial durante
la sinterización.

Una aleación, cuya fase de metal duro contiene nitru-
ros y/o mezclas de nitruros y carburos y/o carbonitruros de
los metales del grupo IVa y Va del sistema periódico, prefe-
20 rentemente en cantidades del al menos un 50 % en peso, posee
propiedades especialmente favorables. La fase de nitruro y/o
de carbonitruro puede contener de un 5 a 50 % en peso, prefe-
rentemente de un 10 a 30 % en peso, de carburos libres, even-
tualmente en forma de cristales compuestos.

25 Es conveniente combinar nitruros y carburos de la
misma clase, como por ejemplo TiN-TiC o HfN-HfC; sin embargo,
la fase de nitruro y de carbonitruro también puede contener
nitruros y carburos de diferentes metales de los grupos IVa
o VIa del sistema periódico.

30 La fase del metal auxiliar debe equivaler en general

-4-
383779



1 al 3 a 35 % en peso, preferentemente al 7,5 a 20 % en peso,
y se debe componer de metales del grupo del hierro y de me-
tales del grupo del cromo, constituyendo este último el 5 a
40 % en peso, preferentemente el 10 a 30 % en peso, de la
5 aleación de metal duro.

El procedimiento según el invento para la fabricación
de la nueva aleación se caracteriza por el hecho de que los
nitruros y/o mezclas de nitruros y carburos, desoxidados y
exentos o pobres en oxígeno, y/o carbonitruros con un conte-
10 nido en oxígeno preferentemente inferior al 0,15 % en peso,
en especial inferior al 0,05 % en peso, a los que se agregan
eventualmente carburos libres y cristales compuestos de car-
buro, y a los que se agrega un 0,5 a 5 % en peso, preferen-
temente un 1 a 3 % en peso de metales del grupo del cromo,
15 preferentemente molibdeno, se muelen en húmedo, secan, pren-
san y sinterizan después en un vacío de nitrógeno junto con
las aleaciones de metales auxiliares a base de metales del
grupo del hierro y de metales del grupo del cromo.

En el caso de que se produzca una degradación del
20 nitrógeno se puede incrementar la presión del nitrógeno
durante la sinterización brevemente, por ejemplo de 5 a 20
minutos, hasta 1 a 30 atmósferas.

En la obtención de nitruros y de carbonitruros ricos
en nitruro es extraordinariamente difícil obtener productos
25 previos y finales pobres en oxígeno, ya que, por ejemplo, los
monóxidos isotipos de los metales de los grupos IVa y Va del
sistema periódico forman oxinitruros y oxicarbonitruros muy
estables, que son extraordinariamente quebradizos y que prác-
ticamente no se dejan humedecer por el metal auxiliar líquido.
30 Las mezclas de nitruro y carburo y carbonitruros especialmente

16 MAR 1978



1 pobres en oxígeno se obtienen preferentemente a partir de
componentes metálicos puros y no de óxidos metálicos. Asi,
por ejemplo, se obtienen TiN, HfN, VN o TaN a partir de pol-
vos metálicos puros o a partir de hidruros metálicos puros
5 en forma de polvo y de nitrógeno purificado. Los carboni-
truros Ti(N,C), V(N,C) o Ti, V(N,C) o Ti, Ta(N,C) se obtienen
a partir de nitruros pobres en oxígeno y de carburos puri-
ficados en el vacío. La desoxidación en el alto vacío de
oxinitruros, por ejemplo de Ti(N,O) con carbono para obtener
10 TiN y monóxido de carbono se desarrolla fundamentalmente
igual que el afino de oxicarbonitruros, como por ejemplo
V(N,C,O) con carbono (hollín de llama) para obtener V(C,N) +
CO. Sin embargo, crea dificultades desde el punto de vista
de la estequiometría de los compuestos que contienen nitruro
15 y carbonitruro, ya que los materiales duros mencionados pier-
den nitrógeno cuando se someten a temperaturas elevadas en
el alto vacío.

Para obtener nitruros o carbonitruros especialmente
pobres en oxígeno es especialmente ventajoso, como se despren-
de del invento, someter los materiales previos nitrurados,
20 que todavía contienen oxígeno, a un recocido de afino con
unos 1500 a 1800 °C y con un vacío de nitrógeno (50 - 300
mm Hg), agregando un 0,5 a 5 % en peso, preferentemente un
1 a 3 % en peso, de metales del grupo del cromo, preferente-
25 mente molibdeno. Los metales del grupo del cromo dan lugar
a una excelente acción desoxidante. El contenido en oxígeno
se puede reducir fácilmente al 0,05 % en peso y menos. Si
durante la desoxidación se degrada también de forma indese-
ada el nitrógeno, se puede incrementar la presión del nitró-
30 geno hacia el final del afino hasta 1 a 30 atmósferas con el

383779¹⁶



1 fin de compensarlo.

En la sinterización de nitruros y de carbonitruros con metales auxiliares es preciso salvar dificultades adicionales. En este caso no se puede utilizar hidrógeno, que es el gas de protección clásico para los metales duros de carburo y cobalto, ya que los nitruros y carbonitruros reaccionan con el hidrógeno, al mismo tiempo que se degrada el nitrógeno. La sinterización en vacío, empleada casi exclusivamente para los metales duros que contienen TiC, NbC, TaC, HfC, tampoco se puede utilizar a causa de las indeseadas pérdidas de nitrógeno que se producen. Para el procedimiento según el invento dio buen resultado una atmósfera de sinterización de nitrógeno purificado, sobre todo con una presión de 200 a 500 mm Hg.

15 Si para el aglomerado de los materiales duros que contienen nitruros se utilizan, contrariamente a la propuesta del invento, metales férricos puros, por ejemplo el clásico cobalto o níquel en forma de polvo en cantidades del 5 al 25 % en peso, sólo es posible obtener materiales quebradizos con resistencias a la flexión de unos 30 a 50 kg/mm², valores que son demasiado bajos para numerosas aplicaciones, en especial para la mecanización.

25 Sin embargo, en el sentido del presente invento se comprobó sorprendentemente que, frente a ello, las aleaciones de metales auxiliares a base de metales del grupo del hierro y de metales del grupo del cromo se caracterizan por una elevada resistencia y tenacidad en el producto sinterizado acabado. Por ejemplo, dieron buen resultado las aleaciones de Ni con 15 a 27 % en peso Mo, Ni con 20 a 40 % en peso Cr, Ni con 15 % en peso Cr y 15 % en peso Mo, Co

383779



1 25 % en peso W, Co con 30 % en peso Cr y 5 % en peso Mo,
Co con 25 % en peso Cr y 15 % en peso W, Ni con 20 % en peso
Fe y 20 % en peso Mo, Fe con 30 % en peso Ni y 20 % en peso
Cr, Ni con 15 a 20 % en peso Cr, 1 a 2 % en peso Ti y 1 a
5 3 % en peso Al. Con estas aleaciones de metales auxiliares
se pudieron obtener resistencias a la flexión de 110 a 150
kg/mm², según la cantidad de metal auxiliar. El Ni-Mo, Ni-Cr,
Co-Cr y los aglomerantes del tipo stelita también se ensaya-
ron ya en los metales duros de carburo y se utilizaban aquí
10 para incrementar la resistencia a la formación de cascarilla
y a la corrosión. Sin embargo, una gran parte de los metales
del grupo VIa volvía a aparecer después de la sinterización
en la fase de carburo, ya que los metales del grupo VIa for-
man carburos y cristales compuestos de carburo muy estables.
15 En las aleaciones de metales duros ricos en nitruros, según
el presente invento, no se produce, sin embargo, una reacción
con el nitrógeno del nitruro o con el nitrógeno de la atmós-
fera de sinterización. Los nitruros del cromo se descomponen
casi totalmente en presencia de los metales líquidos del
20 grupo del hierro, mientras que los nitruros del molibdeno
y del wolframio no llegan a formarse o son totalmente ines-
tables en presencia de los metales del grupo del hierro y con
temperaturas altas.

Esto significa, en otras palabras, que en el caso del
25 invento las aleaciones de metales auxiliares empleadas con-
servan después de la sinterización sus buenos valores de re-
sistencia debidos a su composición. Sorprendentemente, estas
aleaciones también humedecen los nitruros, mezclas de carbu-
ros y nitruros y carbonitruros mejor que los metales férricos
30 puros, con lo que se obtiene una sinterización más completa,



1 una microporosidad menor y una desoxidación adicional del oxígeno incorporado durante el molido en húmedo.

En lugar de nitruros y de carbonitruros puros como fase de material duro también se puede utilizar, como ya se
5 indicó más arriba, una mezcla de nitruros y/o carbonitruros con carburos libres y/o cristales compuestos de carburo (véanse los ejemplos 5 y 7-9 que siguen).

El invento se describe con más detalle por medio de los ejemplos de ejecución que siguen:

10 Ejemplo 1: 90 % en peso de TiN, obtenido de polvo de Ti muy puro, se mezclan con 10 % en peso de una mezcla Ni-Mo (80:20), se muelen, prensan y se sinterizan con aproximadamente 1450 °C en nitrógeno con una presión de 350 mm Hg. Se obtuvo una dureza de aproximadamente 1500 Vickers (carga 3 kg)
15 y una resistencia a la rotura por flexión de 80 a 90 kg/mm².

Ejemplo 2: Una mezcla de 85 % en peso TaN (obtenido de hidruro de tantalio en polvo purísimo) se mezcla y muele junto con 15 % en peso de una mezcla de Ni-Mo (75:25). Las laminillas prensadas con aproximadamente 0,5 t/cm² se sinterizan con una presión de 600 mm Hg. Las aleaciones duras obtenidas poseen una dureza de unos 1600 a 1700 Vickers con
20 una resistencia a la rotura por flexión de 105 a 115 kg/mm².

Ejemplo 3: 82 % en peso TiN se transforman con 10 % en peso TiC y por medio de un recocido con 1800 °C a 3 atmósferas en un carbonitruro. El carbonitruro triturado se muele y prensa con 8 % de un polvo de aleación Ni-Mo (80:20). Las piezas prensadas se sinterizan con 1550°C y 250 a 400 mm Hg. La dureza obtenida fue de 1500 Vickers con una resistencia a la rotura por flexión de 100 a 110 kg/mm².

30 Ejemplo 4: 55 % en peso TiN, 15 % en peso TiC y 12 %



383779

1 en peso HfC se transforman como se describe en el ejemplo 3
en un cristal compuesto de carbonitruro. El polvo de material
duro triturado se mezcla con 18 % en peso de una mezcla de
5 Ni, Mo y Cr, en la proporción de 70:15:15, y se muele en hú-
medo con acetona. La sinterización del producto seco y pren-
sado se realiza análogamente a como se describe en los ejem-
plos 1 a 3, obteniendo una dureza de 1650 Vickers y una re-
sistencia a la rotura por flexión de 120 a 145 kg/mm².

Ejemplo 5: Una mezcla de 70 % en peso TiN y 20 % en
10 peso VC, purificado en vacío, se aglomera con 10 % en peso
de un polvo de aleación de Hastelloy (60 Ni, 20 Fe, 20 Mo).
Dureza 1550 Vickers, resistencia a la rotura por flexión:
95 a 105 kg/mm².

Ejemplo 6: 50 % en peso VN, 30 % en peso NbC se trans-
15 forman en un carbonitruro; véanse las aleaciones según los
ejemplos 3 a 5. Como metal auxiliar se utiliza una mezcla
de polvos de 20 % en peso Co-W-Cr (65:10:25). La dureza os-
cila entre 1450 y 1550 Vickers, la resistencia entre 90 y
105 kg/mm².

20 Ejemplo 7: 70 % en peso TiN, 10 % en peso TiC se trans-
forman de la manera descrita más arriba en un cristal com-
puesto. Durante el molido en húmedo se agregan 10 % en peso
de WC libre con una granulación de 1/10 μ y 10 % en peso
de una mezcla de Co-Ni-Cr (45:40:15). La sinterización se
25 realiza con 0,5 atmósferas y al final de ella con 15 atmós-
feras de nitrógeno en un autoclave. La dureza obtenida fue
de 1650 Vickers y los valores de resistencia a la rotura por
flexión rebasan los 120 kg/mm².

Ejemplo 8: 45 % en peso TaN, 5 % en peso ZrN, 10 %
30 en peso TiC se transforman de la manera descrita más arriba

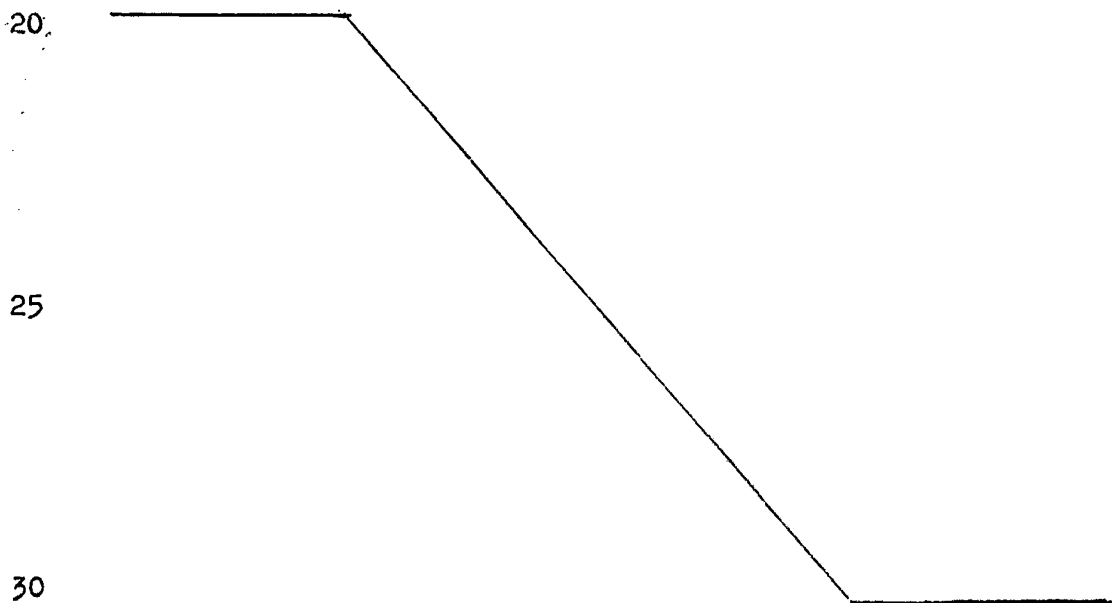
383779¹⁶ MA



1 en carbonitruros pobres en oxígeno. Durante el molido en
 húmedo se agregan un cristal compuesto de carburo de 12,5 %
 en peso TiC, 10 % en peso WC y 2,5 % en peso TaC, así como
 15 % en peso de una superaleación de cobalto. (Análisis de
 5 la superaleación: 35 Fe, 25 Co, 25 Ni, 10 Cr, 5 Mo). La du-
 reza y la resistencia a la rotura por flexión equivalen apro-
 ximadamente a las de la aleación de los ejemplos 2 y 3.

Ejemplo 9: 60 % en peso TiN y 20 % en peso TaN se
 transforman de la manera descrita más arriba en carbonitru-
 10 ros exentos o pobres en oxígeno. Durante el molido en hú-
 medo en tetralina se agrega una mezcla de carburo de 5 %
 en peso TiC, 4 % en peso WC, 1 % en peso Mo₂C y 10 % en
 peso de una aleación de Ni/Mo de 80/20. La dureza y la re-
 sistencia equivalen aproximadamente a las de la aleación
 15 del ejemplo 7.

En resumen, la presente patente de invención que se
 solicita deberá recaer sobre las siguientes:



-11-
383779¹⁶



REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de preparación de aleaciones duras, caracterizado porque se mezclan polvos de nitruros, pobres en oxígeno, y/o de mezclas de nitruros-carburos y/o de carbonitruros, con un contenido de O₂ inferior a 0,15% en peso, preferentemente inferior a 0,05%, eventualmente unos polvos de carburos, preferentemente en soluciones sólidas, y finalmente un polvo de una aleación ligante constituida por lo menos de un metal del grupo del hierro y por
10 lo menos de un metal del grupo del cromo, se muele esta mezcla en forma líquida, se la seca y se la sinteriza bajo presión reducida de nitrógeno preferentemente de 200 a 500 mm. de mercurio.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la desnitruración eventual del producto durante la sinterización bajo presión de nitrógeno se compensa por el aumento pasajero de dicha presión de nitrógeno hasta un valor de 1 a 30 atmósferas para un tiempo que no exceda de 20 mn durante la fase de sinterización.

20 3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALEACIONES DURAS.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas.

Madrid, 18 setiembre 1.970

BERNARDO UNGRIA

P. P.