

4 0 3 2 6 7

26 JUN 1971



Int. Cl. ² : B 22 F, C 22 C	P. - 51.091
	"Ruthenium in Tungsten Carbide" PC 1429
	SECCION TECNICA
	CLASIFICACION I. P. C.
	CLASE _____
	SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED
entidad británica
establecida en Thames House, Millbank, Londres,
Inglaterra.

por: "UN METODO DE MEJORAR UN ARTICULO HECHO DE UN
METAL DURO SINTERIZADO"
(Clase Internacional B22f)

21.6.71

403267



La presente invención se refiere a artículos hechos de metal duro sinterizado consistente esencialmente en carburo metálico y un aglutinante metálico. En general, el carburo constituye de 70 a 97% en peso, siendo el resto aglutinante, pero usualmente hay por lo menos 80% de carburo. En tal metal duro sinterizado, el carburo está presente como partículas duras individuales, y también como retícula finamente dispersada resultante de la precipitación, durante el enfriamiento, del carburo disuelto en el cobalto durante la sinterización. Como es bien sabido, el carburo de wolframio es el más común, pero algo del mismo es a menudo reemplazado parcialmente por uno o más carburos de los elementos de los grupos 4º y 5º de la tabla periódica, particularmente carburo de titanio o carburo de tántalo, comprendiendo comúnmente este último una sustancial proporción de carburo de niobio. Un metal duro común usado para puntas de corte consiste en 94% de carburo de wolframio y 6% de cobalto, y otro en 83% de carburo de wolframio, 12% de carburo de titanio y 5% de cobalto.

La invención se refiere a artículos que presentan una o más superficies de trabajo sujetas a desgaste en el uso. Sin embargo en la memoria descriptiva de la Patente alemana nº 2011082 accesible al público se ha propuesto emplear en herramientas de corte de carburo sinterizado de 4 a 35% en peso de un aglutinante que comprende al menos un metal seleccionado de un grupo que comprende

403267



platino, paladio, rodio y rutenio, y estos aglutinante pueden también incluir al menos un metal seleccionado de un grupo que comprende iridio, osmio, níquel, cobalto e hierro. De acuerdo con la Memoria descriptiva de la patente alemana antes citada la proporción de platino, paladio, rodio y rutenio, es preferiblemente al menos 60% en peso del aglutinante.

De acuerdo con el presente invento, en un artículo hecho de metal duro sinterizado que consiste esencialmente en carburo y en un aglutinante de metal duro, y que presenta una o más superficies de trabajo sometidas a desgaste con el uso, el aglutinante en al menos aquella parte del metal duro que presenta la superficie o superficies de trabajo consiste en cobalto junto con una cantidad menor o igual en peso de rutenio u osmio o ambos. Se ha encontrado que modificando de este modo el aglutinante tanto la vida útil del artículo como las velocidades de corte u otras velocidades de trabajo pueden ser mayores que los alcanzadas en condiciones similares cuando el aglutinante es cobalto sólo, pero a medida que la proporción de rutenio en el aglutinante se aumenta por encima del 50% en peso la vida útil del artículo se disminuye.

Un artículo según la invención puede ser producido formando una mezcla de partículas de rutenio u osmio, o ambos, con partículas de carburo y de cobalto, densificando la mezcla y sinterizando la masa densifica-

403267

26 JUN 1962



da. Si el cobalto ha de ser modificado solo en la superficie o superficies de trabajo, se puede densificar una mezcla de partículas de carburo y cobalto, y, con o sin sinterización previa de la masa densificada, se puede
5 aplicar una o más capas superficiales de una mezcla de partículas de rutenio u osmio, o ambos, con partículas de carburo y cobalto, a la masa densificada, que luego es sinterizada. Tal capa superficial puede ser aplicada en forma de suspensión.

10 También se puede producir ventajosamente un artículo según la invención revistiendo un cuerpo sinterizado de carburo y cobalto con rutenio u osmio, o ambos, y tratando térmicamente el cuerpo revestido para causar la difusión parcial del revestimiento en el cobalto. Tal
15 revestimiento puede ser formado de cualquier manera conveniente, por ejemplo por electrodeposición, pulverización de plasma o deposición de vapor; o aplicando una suspensión de polvo y sinterizando; o aplicando líquido brillante (un líquido que lleva rutenio) y descomponiéndole subsiguientemente a metal, por medio de calentamiento. También puede ser formado el revestimiento mientras se está
20 produciendo el artículo, ya que puede ser aplicado, por ejemplo, por pulverización de plasma a una masa densificada del carburo y metal aglutinante antes de que ésta sea
25 sinterizada, o se puede disponer sobre una masa densificada

403267



da una capa de rutenio u osmio, y densificarla, de nuevo antes de sinterizar la masa densificada.

El revestimiento puede ser muy delgado, por ejemplo de 2 ó 3 micras de espesor o menos, pero el espesor depende en parte de la manera en que se produzca el revestimiento. Cuando se produce electrolíticamente, se halla que la calidad tiende a ser inconsistente cuando el espesor es mayor que 6 micras, y el espesor preferido es de 2 a 10 micras. Sin embargo, en lo que se refiere a la mejora de la duración en servicio, los revestimientos de calidad igual, de 2 a 30 micras de espesor, dan sustancialmente la misma mejora. Los revestimientos aplicados por pulverización de plasma son inevitablemente más gruesos, por la naturaleza del procedimiento, y por ejemplo pueden tener un espesor tan grande como 125 micras.

Si el revestimiento se forma por aplicación de un "liquido brillante" (líquido que lleva rutenio, producido por reacción de un haluro de rutenio con un éter), una sola aplicación, seguida por secado y calentamiento a, por ejemplo, 600°C, produce un revestimiento de aproximadamente 0,5 micras de espesor, y es deseable repetir el procedimiento varias veces, para producir un revestimiento final más grueso.

La mayoría de los baños electrolíticos a partir de los cuales se puede depositar rutenio u osmio son tan

21.6.72

403267



ácidos que atacan al aglutinante del metal duro, y cuando se usa tal baño se debe aplicar primero un revestimiento de un metal resistente, que puede ser oro o paladio.

5 El tratamiento térmico para causar la difusión parcial del rutenio u osmio en el metal duro no debe ser tal que cause la emigración del cobalto u otro metal aglutinante al exterior del metal duro, ni que tenga como resultado que se haga sustancialmente grueso el grano del
10 carburo. La temperatura del tratamiento térmico está comprendida entre 1250 y 1400°C, y la duración es, en términos generales, inversamente proporcional a la temperatura. A temperatura de hasta 1300°C la difusión es lenta, y cuando se eleva la temperatura por encima de 1350°C tiene lugar
15 una degradación del carburo, con pérdida de propiedades de corte. Las duraciones a diferentes temperaturas son como sigue:

	Temperatura	Intervalo de duración, en horas	Duración óptima, en horas
	1400°C	< 1	0,5
20	1375°C	< 2	1
	1350°C	1 a 4	2
	1335°C	1 a 5	2
	1325°C	1 a 24	6
	1300°C	3 a 24	24
25	1250°C	6 a 30	> 24

21.6.72

403267



Preferiblemente, la temperatura es de 1335 a 1350°C, y

26 JUN 1972

la duración es de 1 a 2 horas. Es deseable enfriar lentamente desde la temperatura (tomando aproximadamente 1 hora para enfriar), para evitar la fragilización de la matriz metálica.

5

Se cree que la razón de la mejora es el aumento de la temperatura de transición del cobalto como resultado de alearlo con rutenio u osmio. El cobalto puro tiene una estructura hexagonal de gran densificación que da al metal duro características de baja resistencia al frotamiento, y esta cambia a estructura cúbica centrada en caras a aproximadamente 400°C, con pérdida de las deseables características de baja resistencia al frotamiento. Típicamente, un filo de corte alcanza una temperatura de aproximadamente 1000°C. A medida que el cobalto se hace cada vez más rico en rutenio u osmio, la temperatura de transición sube, y es de 1100°C en una aleación que contenga 70% de cobalto y 30% de rutenio. Así, por elevación de la temperatura de transición, la estructura hexagonal es mantenida al menos en parte, pese al calor desarrollado en el uso, y se prolonga la duración en servicio de trabajo o la velocidad de corte puede ser mayor. Se halla apoyo para esta teoría en el hecho de que los otros metales del grupo del platino, que no tienen el mismo efecto sobre la temperatura de transición del

10

15

20

25

21.6.72

403267



cobalto, no dan mejora similar a la producida por el rutenio u osmio.

5 Sea o no sea correcta esta teoría, es deseable asegurar que la proporción en peso de rutenio a cobalto en el aglutinante, al menos en la superficie o superficies de trabajo, sea al menos 1:6, aunque incluso una cantidad menor de rutenio aleado con el cobalto da alguna mejora. Normalmente, la proporción no es mayor que 1:1,5, pero puede ser tan grande como 1:1.

10 La proporción de osmio a cobalto es preferiblemente al menos 1:4, y puede ser tan grande como 1:1.

15 La invención es primordialmente útil para prolongar la duración en servicio de las puntas de corte, y se han hecho numerosos ensayos con puntas del metal duro compuesto por 83% de carburo de wolframio, 12% de carburo de titanio y 5% de cobalto. En estos ensayos las condiciones eran severas, siendo usadas las puntas para cortar barras de acero EN30B (un acero aleado que contiene 0,3% de carbono, 4% de níquel, 1,25% de cromo y 0,3% de molibdeno) endurecido y templado a 500 Hv. La mayoría de los ensayos se efectuaron sin lubricante y sin refrigerante de corte. El ángulo de ataque de la punta a la pieza fué de 75°, siendo hecho el corte por un filo de la punta. El avance fué de 0,3 mm/rev., y la profundidad de corte fué de 0,13 mm. La duración en servicio se deter-

20

25

403267



minó cuando la punta de la herramienta se rompió, o se observó un desgaste medio del flanco de 0,4 mm, o se observó un desgaste localizado del flanco de 0,8 mm, o se observó que la punta ya no hacía un corte a un diámetro dado.

5

Ejemplo 1

Las puntas fueron revestidas electrolíticamente con rutenio en un electrolito acuoso que contenía 30 g/litro de $(\text{NH}_4)_3 [\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ y 10 g/litro de sulfato amónico, a un pH ajustado a 1,5 por adición de ácido sulfámico, siendo la temperatura del electrolito de 70°C y la densidad de corriente de 1 a 2 amp/dm². Antes de revestir con rutenio se aplicó al metal duro un revestimiento rápido inicial de oro, en un baño alcalino de cianuro de oro, para evitar el ataque del cobalto por el electrolito ácido. Se produjeron revestimientos de rutenio de diferentes espesores, y las puntas revestidas fueron tratadas térmicamente a 1325°C durante 2 horas. Las puntas que tenían revestimientos de 6 micras y 10 micras de espesor tenían una duración en servicio nueve veces más larga que la de puntas comerciales sin revestir, cuando la velocidad de mecanización fué 92 m/min.

10

15

20

Ejemplo 2

Las puntas fueron revestidas electrolíticamente con osmio, en un electrolito acuoso que contenía 10

25

21.6.72

403267



g/litro de hexafluoroosmato potásico, 15 g/litro de cloruro potásico y 60 g/litro de hidrogenosulfato potásico, ajustado al intervalo de pH de 1,2 a 1,5, mediante hidróxido potásico. La temperatura del electrolito fué de 70°C, la densidad de corriente catódica de 1 a 2 amp/dm², y la densidad de corriente anódica menor que 0,5 amp/dm². Este electrolito ataca también al metal duro, de manera que todas las puntas fueron inicialmente revestidas rápidamente con oro. Las puntas revestidas fueron tratadas térmicamente como en el ejemplo 1. La mejora de la duración en servicio dada por un revestimiento de osmio de 3 mm de espesor, tras el tratamiento térmico, fué mayor que 7 veces el de las puntas sin revestir, cuando se mecanizaba a 67 m/min.

15

Ejemplo 3

Las puntas fueron revestidas como en el ejemplo 2, en un electrolito mixto de cloroosmato/clororrutenato, dando un revestimiento de 3,5 μ m de una aleación compuesta por 50% de rutenio y 50% de osmio. Tras tratamiento térmico durante 2 horas, a 1325°C, la duración en servicio de corte fué 10 veces mayor que la de las puntas sin revestir, cuando se mecanizaba a 49 m/min.

20

Ejemplo 4

25

Las puntas fueron revestidas de rutenio con

21.6.72

403267



5 un espesor de aproximadamente 125 micras, por pulverización de plasma con polvo de rutenio de tamaño de partículas de 50 a 150 micras, a través de una pistola normal de pulverización de plasma. Tras tratamiento térmico durante 2 horas a 1325°C, se obtuvo una mejora de 9 veces en la duración en servicio, cuando se mecanizaba a 64 m/min.

Ejemplo 5

10 Las puntas fueron pintadas con líquido brillante de rutenio, secadas al aire y recocidas al aire a 600°C, y se repitió el procedimiento cuatro veces, para aumentar el espesor hasta 1,5 micras. Las puntas revestidas fueron tratadas térmicamente a 1325°C durante 15 2 horas. Se obtuvo un aumento de la duración en servicio de 6 veces, con mecanización a 40 m/min.

Ejemplo 6

20 Una mezcla de polvo de 82,3% de carburo de wolframio, 13% de carburo de titanio, 3,8% de cobalto y 0,9% de rutenio fué molida en molino de bolas durante 48 horas en acetona, secada y tamizada. Se añadió 1% de cera de parafina en tetracloruro de carbono, y la mezcla fué densificada a 77 MN/m², calentada lentamente en hidrógeno hasta 600°C, para eliminar la cera, sinterizada 25

403267



5 previamente durante 1 hora a 900°C, y finalmente sinterizada durante 1 hora a 1425°C, todo ello en hidrógeno. El artículo resultante fué afilado hasta formar una punta o plaquita de herramienta, de 12,5 x 12,5 x 3 mm de tamaño, con un ángulo de destalonado de 11°. Esta punta, cuando fué usada en mecanización a 67 m/min, tenía una duración en servicio 11 veces mayor que la de una punta similar aglutinada solamente con cobalto.

10

Ejemplo 7

El aglutinante del ejemplo 6 contiene aproximadamente 20% de rutenio. Las puntas hechas como en el ejemplo 6, pero con otras proporciones de rutenio en el aglutinante, dieron las siguientes mejoras de la duración en servicio:

15

90% Co - 10% Ru	5 veces
70% Co - 30% Ru	11 veces
60% Co - 40% Ru	10 veces
50% Co - 50% Ru	7 veces

20

Ejemplo 8

Una punta que contenía 82,1% de carburo de wolframio, 13% de carburo de titanio, 3,9% de cobalto, 0,5% de rutenio y 0,5% de osmio, usada como en el ejemplo 6, dió una mejora de la duración en servicio de 6 veces.

25

21.6.72

403267

26



Ejemplo 9

5 Una punta que contenía 81,6% de carburo de wolframio, 13% de carburo de titanio, 3,8% de cobalto y 1,6% de osmio, usada como en el ejemplo 6, dió una mejora de la duración en servicio de 2 veces.

10 Aunque la mayoría de los ensayos de mecanización fueron efectuados en seco, se obtuvieron algunos datos comparativos usando un aceite soluble en agua (diluido a 150:1) como refrigerante/lubricante. Por mecanización a 67 m/min, con puntas revestidas y sin revestir, en ambos casos el uso del refrigerante/lubricante aumentó la duración en servicio de la herramienta según un factor de 2, en comparación con los resultados de mecanización en seco. Por tanto, el uso de un refrigerante/lubricante aumentará la duración en servicio, pero no afecta a las duraciones relativas de las puntas revestidas y sin revestir.

20 Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Gran Bretaña los días 28 de Mayo de 1971, bajo el N° 17992/71 y 27 de Agosto de 1971 bajo el N° 40324/71 se acoge a los beneficios del artículos 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

21.6.72

403267 26 JUN 1972



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Método de mejorar un artículo hecho de metal duro sinterizado consistente esencialmente en carburo y un aglutinante de cobalto metálico, y que presenta una o más superficies de trabajo sujetas a desgaste en el uso, el cual método comprende incorporar, en el aglutinante de por lo menos la parte del metal duro que presenta
15 la superficie o superficies de trabajo, una cantidad menor o igual, en peso, de rutenio, o de osmio, o de ambos.

20 2.- Método según la reivindicación 1, donde al menos en la superficie o superficies de trabajo el metal duro está formado por de 97 a 80% de carburo y un aglutinante consistente en cobalto y rutenio, siendo la proporción en peso entre cobalto y rutenio al menos 1,5:1, pero no más de 6:1.

25 3.- Método según la reivindicación 1, que comprende revestir al menos la superficie o superficies de trabajo del artículo con rutenio, u osmio, o una alea

21.6.72

403267

26 JUN.



ción de estos dos elementos, y hacer que el rutenio o el osmio o ambos se difundan en el cobalto, por calentamiento del artículo revestido durante un periodo de tiempo que depende de la temperatura, según la tabla siguiente:

5

	<u>Temperatura</u>	<u>Duración, en horas</u>
	1400°C	< 1
	1375°C	< 2
10	1350°C	1 a 4
	1335°C	1 a 5
	1325°C	1 a 24
	1300°C	3 a 24
	1250°C	6 a 30

15

4.- Método según la reivindicación 3, donde la temperatura es de 1335 a 1350°C, y la duración de 1 a 2 horas.

20

5.- Método según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, donde el revestimiento es aplicado electrolíticamente, y tiene de 2 a 10 micras de espesor.

25

6.- Método según la reivindicación 1 o reivindicación 2, que comprende formar una mezcla de partículas de rutenio u osmio, o ambos, con partículas de carburo y cobalto, densificar la mezcla, y sinterizar

21.6.72

- 15 -

403267

26 JUN 1972



las masas densificadas, para formar un articulo que presenta una o más superficies de trabajo sujetas a desgaste en el uso.

5 7.- Método según la reivindicación 1 o reivindicación 2, que comprende densificar una mezcla de partículas de carburo y cobalto, y, con o sin sinterización previa de la masa densificada en primer lugar, aplicar sobre ella una o más capas superficiales de una mezcla de partículas de rutenio u osmio, o ambos, con
10 partículas de carburo y cobalto, y sinterizar la masa compacta para formar un artículo que presenta una o más superficies de trabajo sujetas a desgasta en el uso.

8.- Un método de mejorar un artículo hecho de un metal duro sinterizado.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 JUN. 1972

20

P.A.

Alberto de Elzoburu
Por Poderes

21.6.72

f.b.