



18 ES	11 NUMERO 413.477	10 A2
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 7.4.73	

413477

P.- 54.063

**CERTIFICADO DE ADICION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C23C	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA 408.523
54 TITULO DE LA INVENCIÓN "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 408.523", solicitada el 11 de Noviembre de 1.972, por: "Procedimiento para fabricar cuerpos de metal duro compuestos del tipo de piezas insertadas de corte y similares"		
71 SOLICITANTE (S) SANDVIK AKTIEBOLAG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Fack, S-811 01 Sandviken 1, Suecia		
72 INVENTOR (ES) Bo Folke Jonsson, Jan Nils Lindström y Fall Johan Olof William Ohlsson		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

IFG

18



En la solicitud de patente española No. 408.523 se describe un cuerpo de metal duro sinterizado, recubierto con una capa superficial delgada y extremadamente resistente al desgaste. El recubrimiento superficial consiste en una capa externa de óxido y en una capa interna intermedia de diferente clase que ha sido producida sobre la superficie del substrato, es decir del cuerpo de metal duro, antes de la aplicación de la capa de óxido.

Se ha encontrado que tales cuerpos de metal duro, como por ejemplo las herramientas de corte o las inserciones, pueden alcanzar considerables mejoras de propiedades, en comparación con los tipos anteriormente conocidos de herramientas de corte recubiertas así como con las inserciones comunes de metal duro no recubierto, si el recubrimiento delgado consiste en dos capas aplicadas una sobre la otra, sin que ninguna de las capas contenga metal de unión, consistiendo la capa exterior en una o más capas de óxidos extremadamente resistentes al desgaste, mientras que la capa interna, la adyacente al cuerpo de corte, consiste en una o más capas de uno o más carburos y/o nitruros. Materiales que se han encontrado particularmente adecuados para dicho recubrimiento son entre los óxidos: el óxido de aluminio y el óxido de circonio, y entre las otras sustancias duras mencionadas: carburos y nitruros de Ti, Zr, Hf, V,

10.6.73



Nb, Ta, Cr, Mo, W, Si y/o B, es decir, excepto Si y B, metales de los subgrupos 4º a 6º del sistema periódico.

Una de las explicaciones de los mejores resultados obtenidos en los cuerpos de metal duro según la invención mencionada, parece ser que la capa intermedia impide la difusión del metal de unión, esto es especialmente del Co, desde el sustrato de metal duro a la capa de óxido formada. Se consigue también una considerable obstrucción de la difusión del carbono desde el sustrato. Debido a que el Co y/o el C del sustrato de metal duro tienen un efecto catalítico perjudicial sobre la formación y crecimiento de la capa de óxido, el papel de la capa intermedia como barrera frente a la difusión es un factor muy importante a este respecto.

Ahora se ha encontrado también que el efecto protector contra la influencia perjudicial del carbono y/o del metal de unión (generalmente el cobalto) procedentes del sustrato, puede ser obtenido si una zona superficial del sustrato se empobrece en carbono y en cobalto antes del recubrimiento con la capa de óxido, por ejemplo eliminando el C y el Co situados superficialmente. Esto puede hacerse antes de o en una de las primeras fases del recubrimiento. El mismo efecto se alcanzará si se produce una zona superficial en la que el Co y el C estén muy firmemente unidos. Según la invención

10.6.73

16 JUN



tanto la eliminación como la unión de los mencionados elementos puede conseguirse en la práctica al mismo tiempo y de una forma relativamente sencilla.

5 El efecto protector puede ser conseguido disponiendo del substrato de metal duro descarbonado previamente o durante la introducción del procedimiento de forma que se produzca una zona protectora con contenidos bajos de WC, y exenta de C y/o de Co en la parte superficial del cuerpo de metal duro. El tratamiento puede ser  
10 por ejemplo una descarbonación previa por CO<sub>2</sub>, mediante la cual el cobalto y el carbono residual son unidos en forma de, por ejemplo, carburos del tipo de fase  $\eta$ , generalmente representados Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, o de óxidos. El tratamiento puede ser también una etapa introductoria de procedimiento  
15 especialmente concebida o posiblemente también que transcurre durante el conjunto del procedimiento de recubrimiento, en el cual los productos perjudiciales que proceden del substrato son transformados continuamente. En los substratos de metal duro que contienen otros elementos duros y metales de unión diferentes de los anteriormente men  
20 cionados (por ejemplo Fe y/o Ni excepto Co) pueden tener lugar los correspondientes tratamientos y reacciones. Así, un tratamiento conocido tal como la descarbonación y su resultado conocido, como por ejemplo la formación de la  
25 fase  $\eta$ , puede también ser aplicado en este caso especial

10.5.73



para satisfacer demandas muy especiales.

Se ha encontrado también que el método de utilizar o de producir una capa de barrera intermedia sobre el sustrato puede ser aplicado con éxito a los recubrimientos de metal duro con diversas capas de óxidos cerámicos resistentes al desgaste. Entre los óxidos, excepto el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{ZrO}_2$ , que se han encontrado adecuados para su aplicación sobre la capa intermedia del tipo descrito, pueden citarse en particular los óxidos de Si, B, Ca, Mg, Ti y/o Hf. Tales capas pueden aplicarse también en combinación o encima unas de otras, según las diferentes demandas o posibilidades. Además se ha observado que también las capas de óxido muy delgadas, que se han aplicado sobre las capas barrera del tipo de nitruros o carburos, dan una gran mejora de la resistencia al desgaste a constancia de tenacidad. Se ha obtenido un efecto favorable ya con un espesor de capa de  $0,2 \mu\text{m}$ . El espesor óptimo de la capa ha sido con frecuencia  $0,5-4 \mu\text{m}$ . Se ha encontrado ventajoso regular la proporción entre el espesor de la capa intermedia y el de la capa externa, dentro de ciertos límites. Así el espesor de la capa intermedia debe ser de 2 a 16 veces y preferiblemente de 4 a 8 veces mayor que el espesor de la capa externa. El espesor total de la capa (es decir, el de la capa intermedia más el de la capa externa) debe ser de  $3-11 \mu\text{m}$ , preferiblemente de  $4-8 \mu\text{m}$ .

16 JUN 19



La capa de óxido debe ser pues relativamen-  
te delgada porque el material en sí mismo es muy frágil.  
No obstante la delgada capa de óxido tiene una excelente  
resistencia al ataque químico de diversas clases. La ca-  
5 pa intermedia de carburo o de nitruro, por otra parte, ac-  
túa como una base extraordinaria que tiene muchas "propie-  
dades intermedias" en relación con las propiedades del subs-  
trato y de la capa de óxido. Ella proporcionará la tena-  
cidad necesaria en ciertos usos, como por ejemplo muchas  
10 operaciones de corte, y puede detener el agrietamiento y  
otros efectos desfavorables.

Los siguientes ejemplos muestran, entre  
otras cosas, las condiciones para producir capas barrera  
consistentes en una zona con un contenido de carbono y/o  
15 de metal de unión inferior al del resto del substrato de  
metal duro. Además, los ejemplos muestran recubrimientos  
con óxidos de diversas clases.

#### Ejemplo 1

20 El recubrimiento con una capa superficial se realizó en  
un reactor cuyas partes esenciales estaban hechas de una  
aleación a base de níquel, "inconel". El recubrimiento  
incluía 3000 inserciones de corte de metal duro sinteri-  
zado en una calidad que contenía alrededor de 40% (en vo-  
25 lumen) de WC, 15 % de Co y 45 % de carburos cúbicos en for

16 JUN



ma de TiC, TaC y NbC (y posiblemente ZrC). Se colocaron sobre separadores en forma de placas que permitían un buen contacto con el gas circundante.

5 El proceso comenzó con un tratamiento previo de descarburación, en el cual las inserciones se calentaron a 1000°C y se hizo fluir a través del reactor un gas que consistía en 5 % de CO<sub>2</sub> y el resto de H<sub>2</sub> a una presión de 100 torr (mm Hg) y a un caudal lineal del gas de 0,1 m/s. El tratamiento se terminó después de 0,5 horas.

10 En un segundo paso las inserciones se trataron inmediatamente en el mismo aparato pero en condiciones fundamentalmente cambiadas. La temperatura del substrato se aumentó a 1100°C y se hizo fluir a través del reactor un gas con la composición 70 % de H<sub>2</sub>, 5 % de CO<sub>2</sub>, 20 %  
15 de CO y 5% de AlCl<sub>3</sub>. La presión fué de 15 torr y se empleó una velocidad de flujo lineal del gas de 3,5 m/s. Después de un tiempo de recubrimiento de 3 horas se había formado una delgada capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que tenía un espesor de  
20 4 μm, sobre una capa de fase η que era tan delgada que no actuaba produciendo fragilidad pero que sin embargo era una capa barrera efectiva contra la difusión de C y de Co.

#### Ejemplo 2

25 El recubrimiento se realizó sobre el material correspondiente, es decir sobre un substrato de metal duro, y en

16 JUN 1964



el mismo equipo que en el ejemplo precedente. En este caso, sin embargo, el tratamiento de descarbonación se hizo al mismo tiempo que el de recubrimiento con óxido.

5 Un gas con la composición 5 % de H<sub>2</sub>, 2 % de CO<sub>2</sub>, 2 % de AlCl<sub>3</sub> y 91 % de CO podía fluir a través del reactor. La presión era de 15 torr y el caudal del gas era de 3,5 m/s. La temperatura del substrato era de 1000°C. Después de un tiempo de recubrimiento de 5 horas, se había formado una capa de óxido de aluminio de un es-  
10 pesor de 1  $\mu$ m sobre el substrato de metal duro, cuya zona superficial se había empobrecido en Co y WC en estado libre. En su lugar se habían formado trazas de la fase  $\eta$ .

#### Ejemplo 3

15 En otra operación de recubrimiento el tratamiento se hizo al principio de una forma completamente acorde con la del ejemplo precedente 2. Después de dos horas de tratamiento la composición del gas se cambió de acuerdo con la siguiente: 20 % de CO, 70 % de H<sub>2</sub>, 5 % de CO<sub>2</sub>, 5 % de AlCl<sub>3</sub>.  
20 Después de un tiempo de recubrimiento de 3 horas por medio del gas últimamente mencionado se había obtenido una capa externa de óxido de aluminio con un espesor de unos 3  $\mu$ m.

#### Ejemplo 4

25 El recubrimiento se hizo sobre el material correspondien-

16 JUN 1973



te, es decir sobre inserciones de metal duro sinterizado, y con el mismo equipo de los ejemplos anteriores.

5 En primer lugar, se aplicó una capa intermedia de TiC mediante el suministro de un gas que contenía 10 % de  $TiCl_4$ , 8 % de  $CH_4$  y 82 % de  $H_2$  en una sola tubería, siendo fabricado el gas en una forma conocida por se. La presión en el reactor podía ser mantenida a 15 torr extrayendo por succión el gas del recipiente de reacción por medio de una bomba de vacío protegida contra los  
10 productos de reacción corrosivos (por ejemplo el HCl) con ayuda de un colector enfriado con nitrógeno líquido situado antes de la bomba. El tratamiento continuó durante 2 horas. Como resultado se obtuvieron capas no porosas de TiC, de textura fina, que tenían un espesor de unos 2  $\mu m$ .

15 En un segundo paso independiente las placas de metal duro se trataron en el equipo correspondiente en el que, sin embargo, el sistema de suministro del gas había sido modificado de forma que se pudiera dosificar un gas con la composición 70 % de  $H_2$ , 5 % de  $CO_2$ , 20 % de CO y 5 % de  $SiCl_4$ . La temperatura del substrato era de  $1100^\circ C$   
20 y la presión de 15 torr. Se empleó un caudal lineal del gas de 3,5 m/s. Después de un tiempo de recubrimiento de 3 horas se habían formado capas de  $SiO_2$  de 2  $\mu m$  de espesor. La unión o adherencia de la capa de  $SiO_2$  a la capa  
25 intermedia de TiC era muy buena.

- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 408.523, solicitada el 11 de Noviembre de 1972, por: "Procedimiento para fabricar cuerpos de metal duro compuestos del tipo de piezas insertadas de corte y similares", caracterizadas porque la capa externa del recubrimiento superficial consiste en una o más capas de óxidos cerámicos extremadamente resistentes al desgaste, depositados desde una fase gaseosa.

15

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque la capa externa consiste en óxidos de Si, B, Ca, Mg, Ti y/o Hf.

20

3ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque la capa intermedia interior consiste en una zona que tiene un contenido de carbono y/o de metal de unión inferior al del resto del substrato de metal duro.

225  
3-5-77


4a.- Mejoras según la reivindicación 3a, caracterizadas porque la capa intermedia interior consiste en el metal duro que ha sido transformado por completo o en parte en la fase  $\eta$  .

5 5a.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el espesor de la capa externa excede de  $0,2 \mu\text{m}$  y es preferiblemente de  $0,5-4 \mu\text{m}$ .

10 6a.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el espesor de la capa intermedia es de 2 a 16 veces, y preferiblemente de 4 a 8 veces, mayor que el espesor de la capa externa.

15 7a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 408.523, solicitada el 11 de Noviembre de 1972, por: "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR CUERPOS DE METAL DURO COMPUESTOS DEL TIPO DE PIEZAS INSERTADAS DE CORTE Y SIMILARES".

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

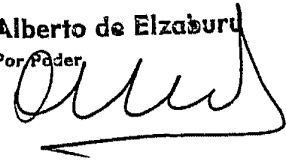
  
3-5-77


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

Madrid, 06. MAY 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder



  
3-5-77  
VGD.