



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 172 366**

② Número de solicitud: 009901582

⑤ Int. Cl.⁷: C22C 33/02

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **14.07.1999**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2002**

Fecha de concesión: **01.10.2003**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **01.11.2003**

⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.11.2003

⑦ Titular/es:

TRATAMIENTOS TÉRMICOS TTT, S.A.

Ctra. de Elgeta, s/n
20570 Bergara, Guipúzcoa, ES

TALLERES DE PRECISIÓN GUREA, S.A.,
CENTRO DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES
TÉCNICAS DE GUIPÚZCOA (C.E.I.T.G.) y
STADLER, S.A.

⑦ Inventor/es: **Berasategui Sagastume, Xabier;**

Aramburu Tellería, Martín;
Reinstadler Gundolf, Rudolf;
Iturriza Zubillaga, Iñigo y
Giménez Julia, Sixto

⑦ Agente: **Dávila Baz, Angel**

⑤ Título: **Procedimiento para la producción de componentes de acero rápido mediante la técnica de metalurgia de polvos.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para la producción de componentes de acero rápido mediante la técnica de metalurgia de polvos, que comprende las etapas de: (a) compactar polvos prealeados de acero rápido atomizados por agua y revenidos; (b) nitrurar los compactos para aumentar el contenido en nitrógeno; y (c) en un mismo ciclo, sinterizar y templar en un horno de temple en verde los compactos nitrurados.

ES 2 172 366 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Procedimiento para la producción de componentes de acero rápido mediante la técnica de metalurgia de polvos.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción por metalurgia de polvos de componentes de acero rápido. Las propiedades y el menor costo que con este procedimiento se consiguen, hacen que la aplicación de los componentes con él producidos sea no sólo como herramientas de corte sino también como piezas de ingeniería, preferentemente con aplicaciones tribológicas.

La fabricación en forma tradicional, mediante mecanizado de barras obtenidas por metalurgia; convencional, de piezas de acero rápido con formas, complicadas, presenta una serie de problemas, como son:

1. la extrema dificultad de mecanizar las piezas, sobre; todo para composiciones con alto contenido en vanadio
2. el bajo rendimiento de material que se consigue (peso pieza/peso de la barra inicial). No se debe olvidar el alto costo de estos aceros, por encima de las 1500 pts/kg.

A esto se une que los materiales obtenidos en forma convencional (fusión, colada convencional y forja presentan una estructura muy gruesa que debe ser rota mediante severas deformaciones en caliente, que dan lugar a microestructuras muy poco homogéneas y a fuertes anisotropías en las propiedades.

En un intento de resolver estos problemas, en las últimas dos décadas se ha desarrollado la fabricación de piezas de acero rápido de herramientas mediante Metalurgia de Polvos; consiguiendo:

- obtener estructuras más finas y homogéneas y por tanto con mejores características mecánicas.

y/o

- llegar a formas casi acabadas, y por tanto que los gastos de mecanizado sean mínimos y la utilización del material sea prácticamente total.

El desarrollo de componentes de acero rápido por metalurgia de polvos ha seguido dos rutas diferentes dependiendo del tipo de polvo utilizado:

1. la consolidación mediante compactación isostática en caliente (HIP) o extrusión en caliente de polvos atomizados por gas. En esta ruta se obtienen barras, no formas próximas a la final pero con microestructuras muy finas y propiedades mecánicas extraordinarias (sobre todo resistencia mecánica). Sin embargo, el costo del producto final, 5000 pts/kg hacen que estos aceros se consideren sólo para aplicaciones especiales.
2. la sinterización directa en hornos de vacío de polvos atomizados por agua, recocidos

y prensados en frío a formas próximas a la final. En esta ruta se consiguen también microestructuras más finas y homogéneas que en la metalurgia convencional, si bien las propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a la fractura es inferior a la obtenida por los dos métodos anteriormente citados.

Los polvos de acero rápido atomizados por agua son polvos prealeados que una vez recocidos para ablandarlos y reducir el contenido de oxígeno se prensan uniaxialmente, obteniéndose compactos con densidades del 70 % de la densidad teórica. Los compactos se sinterizan en hornos de vacío, de acuerdo a un proceso de sinterización en fase líquida supersolidus, en un rango de temperaturas que depende de la composición química de los polvos y puede variar entre 1240 y 1330°C, con contracciones lineales del 10 %.

Las composiciones más frecuentes de los polvos atomizados por agua caen dentro de los siguientes rangos, expresados en % en peso: Carbono 0.7-1.5, Cromo 3.5-4.5, Tungsteno 1.5-20, Molibdeno 0-9.5, Vanadio 1-5, Cobalto 0-12.

Para cada composición, el rango de temperaturas de sinterización en el cual se obtienen microestructuras y propiedades aceptables se conoce como ventana de sinterización. Esta ventana es bastante estrecha para los aceros rápidos convencionales, 5-10°C, y es la responsable de que incluso para una misma hornada, debido a las inhomogeneidades de temperatura que se dan dentro del horno, parte de la producción se rechace bien por estar sobresinterizada o por estar subsinterizada.

La utilización final de las piezas de acero rápido sinterizado requiere de tratamientos térmicos de temple y revenido donde se ajusta la dureza, resistencia y, tenacidad a los valores requeridos para cada aplicación. El temple se realiza en hornos de austenizado en vacío con enfriamiento por gas y el revenido suele ser, múltiple, tres o cuatro revenidos, por lo general también en vacío.

El mantenimiento del mercado actual de los aceros rápidos y la posibilidad de expansión hacia nuevos áreas como los componentes estructurales, pasan por la obtención de temperaturas de sinterización más bajas y ventanas de sinterización más amplias. En esta línea, los últimos desarrollos han permitido:

- sinterizar en horno continuo con atmósferas ricas en nitrógeno, por debajo de 1150°C composiciones de aceros rápidos ricas en vanadio con ventanas de sinterización de 20°C
- ampliar la ventana y reducir la temperatura de sinterización en vacío con nuevas composiciones diseñadas en base al entendimiento de la correlación entre la sinterabilidad y los diagramas de fase
- sinterizar en horno continuo con atmósferas ricas en nitrógeno, por debajo de 1150°C composiciones de aceros rápido que aunque no densifiquen completamente obtengan las propiedades mecánicas necesarias para aplicaciones concretas (por ejemplo asientos de válvula)

De estos nuevos desarrollos solo el último se ha implementado a nivel industrial. En el primero la morfología de los carburos no parece la más adecuada y presenta con facilidad cementita durante el enfriamiento, por lo que no está bien considerada por los ingenieros de diseño, y además, trabaja con composiciones no standard ricas en vanadio. El segundo sigue siendo un proceso cerrado y caro y el tercero, aunque sí esté en producción tiene muy limitado el campo de aplicación dado que las piezas son porosas y por lo tanto su resistencia mecánica es baja.

La presente invención presenta ahora un nuevo procedimiento de producción donde se aúnan el efecto beneficioso del nitrógeno (incorporado mediante la nitruración de los polvos o de los compactos) en la reducción de la temperatura y el aumento de la anchura de la ventana de sinterización, con el ahorro en tiempo y energía que supone la combinación del ciclo de sinterización con el de austenizado en vacío en una misma operación. Otra ventaja adicional de la presente invención es la de utilizar hornos convencionales de tratamientos térmicos, actualmente en uso para austenizar y templar las piezas después de haberlas sinterizado en otro horno. Todo ello hace que el procedimiento de producción objeto de la presente invención presente una alternativa más económica a las actualmente vigentes, sin detrimento de las propiedades de los productos finales.

Por tanto, y como antes se ha mencionado, la presente invención consiste en un procedimiento para la obtención de componentes de acero rápido, en donde se trabaja con polvos de acero rápido atomizados por agua y revenidos para rebajar el contenido de oxígeno y aumentar su compresibilidad, con composiciones expresadas en % en peso que caen en los siguientes rangos: Carbono 0,78-3,0, Cromo 3,5-4,5, Wolframio 1,5-19,0, Molibdeno 0-10,0, Vanadio 1,0-5,0, Cobalto 0-9,5, Si 0-1,0 siendo el resto Hierro. A los polvos se les pueden realizar adiciones de carbono de hasta 0,6 por ciento en peso.

Concretamente, esta invención proporciona un procedimiento para la producción de componentes de acero rápido mediante la técnica de metalurgia de polvos, caracterizado porque comprende las etapas de:

a) Compactar polvos oprealeados de acero rápido atomizados por agua y revenidos para rebajar su contenido en oxígeno y aumentar su compresibilidad, hasta alcanzar una densidad comprendida entre 65 y 75 % de la densidad teórica de tales componentes, teniendo los polvos la siguiente composición en % en peso: Carbono 0,7-3,0; Cromo 3,5-4,5; Wolframio 1,5-19,0, Molibdeno 0-10,0; Vanadio 1,0-5,0; Cobalto 0-9,5; Silicio 0-1,0; t el resto hierro;

b) Nitrurar los compactos para aumentar el contenido nitrógeno a valores entre 0,5 y 1,5 % en peso, mediante la formación de carbonitruros de vanadio y ocasionalmente nitruros de cromo a través de la reacción entre los carburos de vanadio y el cromo de los polvos de partida y el nitrógeno de la atmósfera; y

c) En un mismo ciclo, sinterizar y templar en un horno de temple en verde compactos nitrurados, aprovechando el enfriamiento tras el sinteri-

zado para realizar el temple.

Según el procedimiento de la invención, los polvos de partida se pueden mezclar con ligantes orgánicos que ayuden a compactar por reducir el rozamiento polvo-polvo, polvo-utilaje de compactación y den resistencia al compacto y tales polvos se compactan axialmente en una matriz rígida hasta obtener densidades alrededor del 70 % de la densidad teórica de cada composición.

A continuación, los compactos se calientan en un horno: primero, para eliminar (entre 300 y 500°C) el ligante introducido. Segundo, en atmósfera de nitrógeno a temperaturas entre 800 y 950°C con una sobrepresión de 1 a 4 bares se aumenta el contenido de nitrógeno de los compactos de 0,05 % a valores entre 0,5 y 1,8 % en peso (existe otra opción que sería el nitrurar los polvos). Tercero, ya en vacío, con una pequeña presión parcial de nitrógeno (0,5 milibares), los compactos nitrurados de las diferentes composiciones se sinterizan en un rango de temperaturas entre 1200 y 1250°C. Al acabar el tiempo de mantenimiento a la temperatura de sinterización, los componentes tienen densidades mayores o iguales al 99 % de la densidad teórica y están formados por austenita, carburos y carbonitruros. En ese instante, se enfría el horno mediante un flujo de gas con el que se consigue el temple del acero rápido que se acaba de sinterizar. Seguido al temple y sin dejar que la austenita retenida se estabilice, se procede a realizar tres o cuatro revenidos en vacío o al aire en un rango de temperaturas entre 525 y 600°C. De manera que se obtenga la dureza deseada para cada aplicación planteada. La microestructura de los componentes al final de este proceso está formada por martensita revenida, una cierta cantidad de austenita retenida (5-10 % en volumen), carburos y carbonitruros uniformemente distribuidos en la matriz metálica y en algunos casos, dependiendo de la templeabilidad del material y las condiciones de enfriamiento, habrá también algo de bainita.

El análisis de los productos obtenidos mediante esta nueva técnica revela unas microestructuras con granos de austenita previa al temple menores a los obtenidos por sinterización en vacío o en atmósfera de nitrógeno, la cantidad de carburos es superior a las de las técnicas anteriormente citadas y la forma de los carburos es equiaxial, similar a la obtenida por sinterización en vacío. Estas características microestructurales junto con el hecho de que se obtengan propiedades mecánicas (dureza, tenacidad y resistencia) similares a las de las técnicas de metalurgia de polvos de las que se pretende ser alternativa, hacen que los materiales desarrollados de acuerdo a la presente invención puedan ser considerados como materiales de ingeniería especialmente aptos para aplicaciones tribológicas donde se requiera de una elevada resistencia al desgaste, dureza en caliente, estabilidad dimensional.

El aumento en el contenido de nitrógeno previo a la sinterización + temple puede realizarse de dos formas:

1. nitrurando los polvos en un paso previo a la compactación
2. nitrurando los compactos, tras la elimina-

ción de los elementos orgánicos añadidos (opción) como lubricantes/aglutinantes y previo a la etapa de sinterización

En ambos casos la temperatura puede variar entre 800 y 950°C y es necesaria la presencia de una atmósfera rica en nitrógeno, pudiendo trabajarse con sobre presión o sin ella.

El nitrógeno se fija en el acero primeramente, como resultado de la reacción sólido-gas entre los carburos de vanadio y la atmósfera formando carbonitruros, y si la presión, temperatura y tiempo son adecuados, se llega a formar nitruros de vanadio. Una vez que se da la transformación total de los carburos a nitruros de vanadio, el incremento en el contenido en nitrógeno se da por la formación de nitruros de cromo, al reaccionar el nitrógeno con el cromo presente en los aceros. Sólo un pequeña proporción, alrededor de 300 partes por millón, se disuelve en el acero de la matriz.

Si bien los dos métodos de nitruración propuestos han demostrado ser efectivos, el segundo tiene la ventaja adicional de que al trabajar ya con compactos, en una misma hornada puede realizarse la eliminación del ligante orgánico, la nitruración, la sinterización y el temple. Si se realiza la nitruración del polvo, seguido a ella habría que compactar y sólo entonces se puede entrar en, el horno de sinterizado+temple.

La invención será descrita ahora a través de los siguientes ejemplos, los cuales han de ser considerados como ilustrativos y de ningún modo como limitativos.

Ejemplo 1

Polvo prealeado de acero rápido atomizado por agua y recocido en vacío, del tipo T42, con la siguiente composición expresada en % en peso: Carbono 1,43, Oxígeno 0,05, Nitrógeno 0,003, Cromo 4,18, Cobalto 9,4, Molibdeno 3,2, Vanadio 2,9, Tungsteno 9,0 siendo el resto Hierro, ha sido mezclado con un 0,4% en peso de grafito y compactado a 650 MPa para obtener una densidad en verde de 6,0 g/cm³. Los compactos se nitruran a 930°C durante 60 minutos con una sobrepresión de nitrógeno de 2 bares. Tras este tratamiento el contenido de nitrógeno es de 0,9% en peso.

Seguidamente, los compactos nitrurados se calientan hasta 1210°C en los hornos de tratamientos térmicos en vacío pero con una presión residual de 5 milibares de nitrógeno. Tras una hora de mantenimiento a esta temperatura, se enfrían las muestras introduciendo un flujo de nitrógeno. La velocidad de enfriamiento ha sido de 100°C/minuto hasta 300°C. Tras el temple, el contenido de nitrógeno medido en las muestras ha sido de 0.17% en peso, a microestructura está formada por martensita de temple, carburos M₆C y carbonitruros MX y un 35% en volumen de austenita retenida. El tamaño de grano de la austenita previa al temple ha sido de 12,3 µm y la fracción en volumen de los carburos de 12,8%.

Las muestras sinterizadas y templadas de acuerdo al procedimiento objeto de la presente patente, han sido sometidas a revenidos cuádruples desde 520 hasta 600°C, obteniéndose un pico de endurecimiento secundario a 575°C, con durezas superiores a 68 HRC. Tras los revenidos,

la microestructura de las muestras está formada por, martensita revenida con una cantidad de austenita retenida entre el 5 y 15% en volumen y carburos M₆C con; carbonitruros MX. La forma de estas partículas es, equiáxica y angulosa.

Ejemplo 2

Polvo prealeado de acero rápido atomizado por agua y recocido en vacío, del tipo M42Si, con la siguiente composición expresada en % en peso: Carbono 1,1, Oxígeno 0.05, Nitrógeno 0.003, Cromo 3.6, Cobalto 8,1, Molibdeno 9,4, Vanadio 1,2, Tungsteno 1,7, Silicio 0,8, Mn 0,2 siendo el resto Hierro, ha sido compactado a 650 MPa para obtener una densidad en verde de 6,0 g/cm³.

Los compactos de este polvo han sido sometidos al proceso descrito en el ejemplo anterior, obteniéndose muestras con densidades superiores al 99% de la densidad teórica a 1220°. La cantidad de austenita retenida tras el temple es muy elevada al ser el M42 un acero rápido con una Ms (temperatura de inicio de la transformación martensítica) muy baja. A diferencia de otros aceros rápidos, la templabilidad de este material no es tan buena por lo que en función de la velocidad de enfriamiento, la microestructura puede presentar algo de bainita inferior.

Los revenidos cuádruples entre 520 y 600°C han dado lugar a durezas entre 66 y 57 HRC con pico de dureza de 66 HRC a 550°C. Tras los revenidos, la microestructura de las muestras está formada por martensita revenida, carburos M₆C y austenita retenida entre el 0 y 6% en volumen. El bajo contenido en vanadio de este polvo hace que no aparezcan carbonitruros. La forma de los carburos M₆C es equiáxica y angulosa.

Ejemplo 3

Polvo prealeado de acero rápido atomizado por agua y; recocido en vacío, del tipo M35MHV, con la siguiente composición expresada en % en peso: Carbono 1,8, Oxígeno 0,05, Nitrógeno 0,003, Cromo 4,0, Cobalto 5,5, Molibdeno 5,4, Vanadio 4,2, Tungsteno 6,0 siendo el resto Hierro, ha sido compactado a 700 MPa hasta obtener una densidad de 6,0 g/cm³.

Al igual que en los ejemplos anteriores, los compactos de este polvo han sido sometidos a la sinterización+temple conjunto tras nitruración a 2 bares de nitrógeno, obteniéndose muestras con densidades superiores al 99% de la densidad teórica a 1220°C.

Los revenidos cuádruples entre 520 y 600°C han dado lugar a durezas entre 64 y 58 HRC con pico de dureza de 66 HRC a 550°C. Tras los revenidos, la microestructura de las muestras está formada por martensita revenida, carburos M₆C, carbonitruros MX y austenita retenida entre el 0 y el 9% en volumen. La forma de estas partículas es equiáxica y angulosa.

Ejemplo 4

Los polvos prealeados del ejemplo 1 se han mezclado con un 0,5% en peso de una cera esteárica y se han compactado con forma de matriz de estampación de cabezas hexagonales de tornillos a una densidad de 6,30 g/cm³. Los compactos así producidos, tienen una masa media de 119,13 g y representan una herramienta de estampación

pación con las cotas sobredimensionadas, para que al contraer durante el sinterizado hasta alcanzar $8,17 \text{ g/cm}^3$ de densidad se obtenga la herramienta buscada salvo un ligero mecanizado.

Como se describe en la patente, los compactos se calientan, primero, para eliminar la cera esteárica para seguidamente ser nitrurados a 895°C bajo dos bares de presión de nitrógeno. Tras la nitruración, se procede a la sinterización a $0,5$ milibares también de nitrógeno, manteniendo 1220°C durante 60 minutos. Al acabar

este, tiempo de mantenimiento, las piezas se templan por flujo de nitrógeno y ya en otro horno, se realizan cuatro, revenidos en vacío a 595°C . Tras los revenidos, la dureza media de las muestras es de 63,2 HRC. Las contracciones entre el compacto y el producto final han sido del 8,4% en diámetro, 8,4% en altura y 9,9% entre las caras del hexágono. El valor deseado de distancia entre las caras del hexágono se consigue tras un ligero planeado tras el revenido.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de componentes de acero rápido mediante la técnica de metalurgia de polvos, **caracterizado** porque comprende las etapas de:

a) compactar polvos prealeados de acero rápido atomizados por agua y revenidos para rebajar su contenido en oxígeno y aumentar su compresibilidad, hasta alcanzar una densidad comprendida entre 65 y 75 % de la densidad teórica de tales componentes, teniendo los polvos la siguiente composición en % en peso: Carbono 0,8-2,0; Cromo 3,5-4,5; Wolframio 1,5-19,0; Molibdeno 0-10,0; Vanadio 1,0-5,0; Cobalto 0-9,5; Silicio 0-1,0; y el resto hierro;

b) nitrurar los compactos para aumentar el contenido en nitrógeno a valores entre 0,5 y 1,5 % en peso, mediante la formación de carbonitruros de vanadio y ocasionalmente nitruros de cromo a través de la reacción entre los carburos de vanadio y el cromo de los polvos de partida y el nitrógeno de la atmósfera; y

c) en un mismo ciclo, sinterizar y templar en un horno de temple en verde los compactos nitruados, aprovechando el enfriamiento tras el sinterizado para realizar el temple.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado porque a los polvos prealeados de partida se puede añadir hasta 0,6 % de carbono.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque a los polvos prealeados de partida se puede añadir una cantidad de aglutinante/lubricante orgánico de hasta 1,0 % en peso.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque los polvos de partida se nitruran en un paso previo a su compactación.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque en la etapa b), los compactos se nitruran a presiones de 1 a 4 bares de nitrógeno, previa extracción por calentamiento del aglutinante/lubricante en caso dado empleado.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque las etapas b y c, esto es, la nitruración (a presiones de 1 a 4 bares de nitrógeno), la sinterización y el temple se realizan en un mismo horno de tratamientos térmicos, con un paso previo si se da la reivindicación 3 de extracción del aglutinante mediante calentamiento en el mismo horno.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque los compactos sinterizados y templados resultantes se someten a revenidos múltiples en vacío o al aire.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C22C 33/02

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 481359 A (SINTOKOGIO LTD.) 22.04.1992, reivindicaciones 1-3,7,10.	1-7
A	EP 764485 A (SINTOKOGIO LTD.) 26.03.1997, reivindicaciones.	1-7
A	ES 2018117 A (QUEBEC METAL POWDERS LTD.) 16.03.1991, página 2, línea 50 - página 3, línea 51.	1-7
A	GB 2165553 A (POWDREX LIMITED) 16.04.1986, reivindicación 1.	1-7
A	US 5108492 A (KIYOTA et al.) 28.04.1992, reivindicaciones 1,4,8.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

08.08.2002

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/1