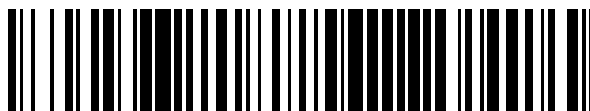


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 207**

51 Int. Cl.:

B22F 3/22 (2006.01)

C22C 33/02 (2006.01)

C22C 38/42 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2016 PCT/EP2016/073721**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.04.2017 WO17063923**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2016 E 16778335 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3362210**

54 Título: **Polvos basados en hierro para el moldeo por inyección de polvo**

30 Prioridad:

15.10.2015 EP 15189896

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

25.02.2021

73 Titular/es:

**HÖGANÄS AB (PUBL) (100.0%)
Bruksgatan 35
263 83 Höganäs, SE**

72 Inventor/es:

LARSSON, ANNA

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 808 207 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

Polvos basados en hierro para el moldeo por inyección de polvo

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un polvo basado en hierro, en particular un polvo de acero inoxidable, que es útil para el moldeo por inyección de polvo; una composición para moldeo por inyección de polvo; un método para fabricar componentes sinterizados a partir de la composición de polvo; y componentes sinterizados hechos de la composición de polvo. Utilizando la composición de polvo puede ser posible obtener partes sinterizadas con densidades por encima de 96 % de la densidad teórica, dando lugar por tanto a unas propiedades mecánicas excelentes.

Antecedentes de la invención

15 El moldeo por inyección de polvo, también denominado metal injection molding (moldeo por inyección de metal - MIM) es una técnica interesante para producir componentes sinterizados de alta densidad de formas complejas. En general, en este proceso se usan polvos finos de carbonilo de hierro. Otros tipos de polvos utilizados son atomizados de gas o atomizados de agua, con un tamaño de partículas muy fino, cuyo coste es relativamente elevado. Para mejorar la competitividad del proceso MIM, es deseable reducir el coste del polvo utilizado. Una forma de lograrlo es utilizar polvos más gruesos. Sin embargo, los polvos gruesos tienen una energía superficial más baja que los polvos finos y, por lo tanto, son mucho menos activos durante la sinterización. Otro problema es que el uso de polvos gruesos e irregulares da lugar a una densidad de empaquetado más baja, por lo que el contenido máximo de polvo de la materia prima es limitado. Un contenido de polvo más bajo da lugar a una mayor contracción durante la sinterización y puede dar lugar, entre otros, a una elevada dispersión dimensional entre componentes producidos en una operación de producción.

25 En un artículo de Joys y col. "Design of experiments (DOE) study to achieve higher mechanical properties by optimizing particle size distribution and processing parameters of 17-4PH Stainless Steel powder for Metal Injection Molding (MIM)", publicado en ADVANCES IN POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, 2013, se describen diversos experimentos con materias primas que contienen polvos con una composición de aleación según el material 17-4PH, y aglutinantes catalíticos. Se informa de las propiedades mecánicas y las densidades de sinterización para los componentes sinterizados obtenidos a partir de las materias primas.

35 WO2012089807 describe el uso de un polvo grueso que alcanza una densidad teórica superior a 95 %. Sigue siendo necesaria una tecnología que pueda alcanzar una densidad aún más alta.

Normalmente, la carga sólida (es decir, la parte de polvo basado en hierro) de una materia prima de MIM basada en hierro (es decir, el polvo basado en hierro mezclado con el aglutinante orgánico listo para su inyección) es de aproximadamente 50 % en volumen, lo que significa que para alcanzar una densidad elevada después de la sinterización (por encima de 93 % de densidad teórica), el componente no sinterizado debe contraerse casi en 50 % en volumen. Esto contrasta con los componentes de PM producidos por compactación uniaxial, que ya en estado no sinterizado logran una densidad relativamente alta. Por lo tanto, normalmente se utilizan en MIM polvos finos que tienen una actividad de sinterización elevada. Elevando la temperatura de sinterización pueden utilizarse polvos más gruesos. Sin embargo, esto da lugar al engrosamiento de los granos, lo que a su vez proporciona unas propiedades mecánicas que no son óptimas.

45 Se ha descubierto de forma inesperada que puede utilizarse un polvo de metal grueso, en donde el polvo de metal tiene una determinada composición, en una materia prima para moldeo por inyección de polvo para obtener componentes con una densidad sinterizada de al menos 96 % de la densidad teórica.

Resumen

50 Un objeto de la invención es proporcionar una composición de materia prima de moldeo por inyección de metal que comprende dicha composición de polvo de acero inoxidable relativamente grueso.

Otro objeto de la invención es proporcionar un método para producir componentes sinterizados moldeados por inyección a partir de la composición de materia prima, teniendo dichos componentes una densidad de al menos 96 % de la densidad teórica.

60 Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un componente sinterizado producido según el proceso MIM con una densidad de 96 % y superior, de la densidad teórica, y una resistencia a la tracción por encima de 800 Mpa al sinterizar, sin endurecimiento.

Al menos uno de estos objetivos se logra mediante:

Una materia prima de moldeo por inyección de metal que comprende
65 a) un polvo basado en hierro, con un tamaño de partículas mediano de 25-45 μm , y 99 % de las partículas inferiores a 120 μm , en donde el polvo basado en hierro comprende, en porcentaje en peso;

15-17 % de Cr; 3-5 % de Ni; 3-5 % de Cu; 0,15-0,45 % de Nb; <1,0 % de Mn; <1,0 % de Si; menos de 0,08 % de C, equilibrado con Fe; y

b) 30-65 % en volumen de la materia prima de un aglutinante.

- 5 El tamaño de partículas se determina mediante difracción láser utilizando un instrumento Sympatec Helos. El tamaño de partículas mediano como se define arriba significa que el 50 % de las partículas en el polvo son mayores que este valor. Este valor se denomina normalmente valor "X50".

Un método para producir un componente sinterizado que comprende las etapas de:

- 10 a) preparar una materia prima de moldeo por inyección de metal como se sugiere más arriba;
 b) moldear la materia prima en una preforma no sinterizada;
 c) eliminar el aglutinante orgánico;
 d) sinterizar la preforma obtenida en una atmósfera reductora a una temperatura entre 1200-1400 °C.
 e) enfriar el componente sinterizado, y;
 15 f) opcionalmente someter el componente a un tratamiento postsinterización tal como endurecimiento por precipitación, cementación, nitruración, carburización, nitrocarburación, carbonitruración, endurecimiento por inducción, laminado de superficie y/o granallado.

20 Un componente sinterizado obtenido de la composición de materia prima, teniendo el componente una densidad de al menos 96 % de la densidad teórica, y una resistencia a la tracción superior a 800 MPa.

Descripción detallada de la invención

25 La composición de polvo de acero inoxidable incluye al menos un polvo basado en hierro y/o polvo de hierro puro. El polvo basado en hierro y/o el polvo de hierro puro pueden producirse mediante la atomización de agua o gas de una masa fundida de hierro y, opcionalmente, aleando elementos. El polvo atomizado puede someterse posteriormente a un proceso de recocido y reducción, y opcionalmente alearse posteriormente utilizando un proceso de aleación por difusión. De forma alternativa, el polvo de hierro puede producirse mediante reducción de óxidos de hierro.

30 El tamaño de partículas de la composición de polvo de hierro o basado en hierro es tal que el tamaño mediano de partículas es 25-45 µm, preferiblemente, 25-35 µm. Además, X₉₉ será como máximo 120 µm, preferiblemente 100 µm como máximo. (X₉₉ significa que el 99 % de las partículas tienen un tamaño de partículas inferior a X₉₉)

35 El cobre, Cu, mejorará la resistencia y la dureza mediante el endurecimiento de la solución sólida. El Cu también facilitará la formación de los cuellos de sinterización durante la sinterización, ya que el cobre se funde antes de que se alcance la temperatura de sinterización, proporcionando lo que se denomina una sinterización en fase líquida. El polvo puede mezclarse opcionalmente con Cu, preferiblemente en forma de polvo de Cu en una cantidad de 0,5 % en peso, o 3-5 % en peso.

40 Pueden añadirse opcionalmente a la composición en polvo basada en hierro otras sustancias tales como materiales de fase dura y agentes que mejoran la maquinabilidad, tales como MnS, MoS₂, CaF₂, varios tipos de minerales, etc.

45 La composición de materia prima puede prepararse mezclando la composición en polvo basada en hierro descrita anteriormente y un aglutinante.

El aglutinante en forma de al menos un aglutinante orgánico puede estar presente en la composición de materia prima en una concentración de 30-65 % en volumen, preferiblemente 35-60 % en volumen, más preferiblemente 40-55 % en volumen. Cuando se utiliza el término aglutinante en la presente descripción, también se incluyen otras sustancias orgánicas que se utilizan comúnmente en materias primas de MIM, tales como, p. ej., agentes liberadores, lubricantes, agentes humectantes, modificadores de la reología, agentes dispersantes. Ejemplos de aglutinantes orgánicos adecuados son ceras, poliolefinas, tales como polietilenos y polipropilenos, poliestirenos, cloruro de polivinilo, carbonato de polietileno, polietilenglicol, ácidos esteárico y polioximetileno.

55 La composición de materia prima se moldea en una preforma. La preforma obtenida se trata seguidamente con calor o se trata en un disolvente o por otros medios para eliminar una parte del aglutinante, como es conocido en la técnica, y se somete seguidamente a sinterización en una atmósfera reductora en vacío o de presión reducida, a una temperatura de aproximadamente 1200-1400 °C.

60 El componente sinterizado puede someterse a un proceso de tratamiento térmico para obtener una microestructura deseada, p. ej., mediante tratamiento térmico y mediante velocidad de enfriamiento controlada. El proceso de endurecimiento puede incluir procesos conocidos tales como el endurecimiento por precipitación, apagado y templado, cementación, nitruración, carburización, nitrocarburización, carbonitruración, endurecimiento por inducción y similares. De forma alternativa puede utilizarse un proceso de endurecimiento por sinterización a alta velocidad de enfriamiento.

65 Pueden utilizarse otros tipos de tratamientos posteriores a la sinterización, tales como laminación superficial o granallado, que introducen tensiones residuales de compresión que mejoran la resistencia a la fatiga.

ES 2 808 207 T3

Los componentes sinterizados según la invención alcanzan una densidad de sinterización de al menos 96 % de la densidad teórica, y una resistencia a la tracción superior a 800 MPa.

5 Ejemplo 1

Se prepararon composiciones de polvo basadas en hierro según la Tabla 1.

Elemento	A	B	D	E	C (comparativo)
Cr	16,5	16,5	17	16,5	16,1
Ni	4,09	4,3	4,3	4,09	13,3
Cu	4	4,04	3,96	4	
Nb	0,37	0,37	0,47	0,37	
Mn	0,1	0,1	0,04	0,1	0,096
Si	0,68	0,53	0,95	0,68	0,881
Mo					2,12
C	0,016	0,079	0,011	0,016	0,022
O	0,351	0,433	0,146	0,351	0,236
N	0,04	0,025	0,021	0,04	0,044
S	0,007	0,006	0,003	0,007	0,009
Fe	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto
X10	10,9	14,2	14,4	21,4	12,2
X50	24,4	32,6	31,0	35,0	26,4
X90	46,7	57,0	52,1	56,7	46,9
x99	72,2	79,8	86,8	104,0	66,9

Tabla 1

10

Ejemplo 2

Las composiciones se compactaron a una densidad de aproximadamente 4,5 g/cm³ (58 % de la densidad teórica) en cilindros con un diámetros de 25 mm y una altura de 8 mm y posteriormente A, C y E se sinterizaron a 1350 °C en una atmósfera de 100 % de H₂ en volumen, durante 1200 minutos. La muestra C se sinterizó a 1380 °C durante 120 minutos, 100 % H₂. La densidad sinterizada se midió mediante el uso del método de desplazamiento de agua, como se describe en la norma SS-EN ISO 3369:2010.

15

La Tabla 2 muestra los resultados de la prueba.

20

	A	C (comparativo)	E
SD	7,63	6,65	7,37
% de densidad teórica	98,2	83,4	95,0

Ejemplo 3

Se preparó una materia prima que contiene la composición de polvo de metal A, B y D, respectivamente, y se comparó con una materia prima elaborada a partir de la composición C, mezclando las composiciones de polvo con un aglutinante orgánico. El aglutinante estaba compuesto de 47,5 % de polietileno, 47,5 % de cera de parafina y 5 % de ácido esteárico. Todos los porcentajes son porcentajes en peso. El aglutinante orgánico y las composiciones en polvo se mezclaron en una relación de polvo de metal:aglutinante de 53:47 en volumen.

25

La materia prima se moldeó por inyección en barras de tracción estándar de MIM según ISO- SS EN ISO 2740. Seguidamente, las muestras se desaglutinaron en hexano durante 4 horas a 60 °C para eliminar la cera de parafina, seguido de sinterización a 1350 °C en una atmósfera de 100 % de hidrógeno durante 120 minutos.

30

La densidad de sinterizado se midió utilizando el método de desplazamiento de agua. La prueba de tensión se ensayó según la norma SS EN ISO 2740. Los resultados se muestran en la tabla 3. Los valores estándar se tomaron de la ISO22068, y muestra valores para las aleaciones estándar 17-4PH y 316L en el estado sinterizado. Las propiedades mecánicas se presentan como % del valor estándar para poder comparar dos aleaciones distintas.

35

ES 2 808 207 T3

	A		B		D		C	
	Valor absoluto	% de valor estándar	Valor absoluto	% de valor estándar	Valor absoluto	% de valor estándar	Valor absoluto	% de valor estándar
Densidad de sinterizado (g/cm ³)	7,68		7,68		7,69		7,38	
Dureza (HRC)	27,8	103	26,4	98	29,8	110	58,2	49
Resistencia a la tracción (MPa)	1129	141	1124	141	1086	135	286,5	64
Límite elástico 0,2 % (MPa)	897	138	877	135	860	132	130,9	94
Elongación (%)	2,9	97	2,84	95	1,4	47	22,81	57

Tabla 3

REIVINDICACIONES

1. Materia prima para el moldeo por inyección de metal, que comprende;
 - 5 a) un polvo basado en hierro, con un tamaño de partículas mediano de 25-45 μm , y 99 % de las partículas inferiores a 120 μm , en donde el polvo basado en hierro comprende, en porcentaje en peso;
15-17 % de Cr; 3-5 % de Ni; 3-5 % de Cu; 0,15-0,45 % de Nb; <1,0 % de Mn; <1,0 % de Si; menos de 0,08 % de C, equilibrado con Fe; y
 - 10 b) 30-65 % en volumen de la materia prima de un aglutinante.
2. Materia prima según la reivindicación 1 en donde el aglutinante está en forma de al menos un aglutinante orgánico.
- 15 3. Materia prima según la reivindicación 2 en donde el al menos un aglutinante orgánico se selecciona del grupo de ceras, poliolefinas, tales como polietilenos y polipropilenos, poliestirenos, cloruro de polivinilo, carbonato de polietileno, polietilenglicol, ácidos esteáricos y polioximetileno.
- 20 4. Uso de una materia prima según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 para moldeo por inyección de metal.
5. Un método que comprende las etapas de:
 - 25 a) preparar una materia prima de moldeo por inyección de metal según cualquiera de las reivindicaciones 1-3,
 - b) moldear la materia prima en una preforma no sinterizada,
 - c) eliminar el aglutinante orgánico
 - d) sinterizar la preforma obtenida en una atmósfera reductora a una temperatura entre 1200-1400 $^{\circ}\text{C}$
 - 30 e) enfriar el componente sinterizado, y
 - f) opcionalmente someter el componente a un tratamiento postsinterización tal como endurecimiento por precipitación, cementación, nitruración, carburización, nitrocarburación, carbonitruración, endurecimiento por inducción, laminado de superficie y/o granallado.