

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 067**

51 Int. Cl.:

B22F 1/00 (2006.01)

B22F 3/00 (2006.01)

C22C 33/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05756261 .3**

96 Fecha de presentación: **01.07.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1773526**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2007**

54 Título: **COMPOSICIÓN METALÚRGICA EN POLVO QUE COMPRENDE NEGRO DE CARBÓN COMO AGENTE DE POTENCIACIÓN DE FLUJO.**

30 Prioridad:
02.07.2004 SE 0401778

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.03.2012

73 Titular/es:
**HOGANAS AB
HÖGANÄS 263 83, SE**

72 Inventor/es:
SOLIMNJAD, Naghi

74 Agente/Representante:
No consta

ES 2 376 067 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

Composición metalúrgica en polvo que comprende negro de carbón como agente de potenciación de flujo

Campo de la invención

5 La invención se refiere a composiciones metalúrgicas en polvo basadas en hierro. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones que contienen agentes de flujo para mejorar la fluidez, pero también para mejorar la densidad aparente.

Antecedentes de la invención

10 Se conocen bien composiciones metalúrgicas en polvo para la producción de piezas metalúrgicas de polvo. La producción de piezas metalúrgicas de polvo supone llenar con el polvo en una herramienta de compactación, compactar el polvo y posteriormente sinterizar el cuerpo compactado. Un prerrequisito para llenar con el polvo es que el polvo fluya libremente y tenga un flujo suficiente. Una alta velocidad de flujo del polvo es esencial para obtener una alta tasa de producción proporcionando costes de producción reducidos y una mejor economía para cada pieza producida.

15 Otro factor que es esencial para la eficacia de producción y la economía es la densidad aparente. La densidad aparente es esencial para el diseño de herramientas. Un polvo con baja densidad aparente necesita una altura de llenado superior lo que da como resultado herramientas de prensado innecesariamente altas, y esto a su vez dará como resultado carreras de compactación más largas y rendimientos de prensado inferiores.

20 Se conocen anteriormente agentes que mejoran las propiedades de flujo. Así, la patente estadounidense 3 357 818 da a conocer que puede usarse ácido silícico con este fin. El documento US 5 782 954 da a conocer que puede usarse metal, óxidos de metal u óxido de silicio como agentes de flujo.

El documento US 5 443 787 describe un método para preparar un cuerpo sinterizado magnético blando de sistema de hierro.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición metalúrgica en polvo con propiedades de polvo mejoradas tales como fluidez y densidad aparente.

25 Sumario de la invención

Se ha encontrado inesperadamente que añadiendo una pequeña cantidad de negro de carbón, a una composición en polvo basada en hierro, pueden mejorarse las propiedades de la composición en polvo. Adicionalmente, la adición de cantidades controladas de negro de carbón no deteriorará las propiedades de piezas en verde y sinterizadas preparadas a partir de la nueva composición basada en hierro sino que esas propiedades pueden incluso mejorarse.

30 Descripción detallada de la invención

Generalmente, las composiciones metalúrgicas en polvo contienen un polvo de hierro o basado en hierro y un lubricante. Las composiciones también pueden incluir un agente aglutinante, grafito y otros elementos de aleación. También pueden incluirse material de fase dura, material de formación de fase líquida y agentes de potenciación de la maquinabilidad.

35 El polvo basado en hierro puede ser de cualquier tipo de polvo basado en hierro tal como polvo de hierro atomizado en agua, polvo de hierro reducido, polvo basado en hierro previamente aleado o polvo basado en hierro aleado por difusión. Tales polvos son por ejemplo el polvo de hierro ASC100.29, el polvo basado en hierro aleado por difusión Distaloy AB que contiene Cu, Ni y Mo, el polvo basado en hierro Astaloy CrM y Astaloy CrL previamente aleado con Cr y Mo, todos disponibles de Höganäs AB, Suecia.

40 La cantidad de negro de carbón en la composición de polvo basado en hierro según la invención es de entre el 0,001 y el 0,2% en peso, preferiblemente entre el 0,01 y el 0,1%. El tamaño de partícula principal del negro de carbón es inferior a 50 nm. El área superficial específica es en una realización preferida de entre 150 y 1000 m²/g medido mediante el método de BET.

45 Normalmente se usa negro de carbón como carga en material de caucho y como pigmentos colorantes. También se usa por su conductividad eléctrica en productos para reducir la electricidad estática. Se da a conocer negro de carbón en combinación con polvos de hierro o basados en hierro en la patente estadounidense 6 602 315. Esta patente da a conocer una composición en la que se une un polvo de aleación a un polvo basado en hierro mediante aglutinante, a la que se le puede añadir negro de carbón. El documento US 6 602 315 no da a conocer ningún contenido, tamaño de partícula o efecto de negro de carbón y sólo es relevante para el material aglutinante. Además en 50 la solicitud de patente JP 7-157838 se da a conocer una composición de polvo que contiene negro de carbón. En este caso el propósito del negro de carbón es desoxidar un material de base.

Las composiciones según la presente invención también pueden incluir elementos de aleación elegidos del grupo que consiste en grafito, Cu, Ni, Cr, Mn, Si, V, Mo, P, W, S y Nb

5 Con el fin de potenciar la compresibilidad del polvo y facilitar la expulsión del componente en verde puede añadirse un lubricante o una combinación de diferentes lubricantes a la composición metalúrgica en polvo. El lubricante puede estar presente como polvo particulado o unido a la superficie del polvo basado en hierro. Añadiendo un agente de unión disuelto en un disolvente seguido por la evaporación del disolvente el lubricante puede unirse a la superficie del polvo basado en hierro. El aglutinante también puede añadirse en su estado líquido natural con una capacidad de formación de una película alrededor del polvo basado en hierro. Otra alternativa es usar los lubricantes como agentes aglutinantes calentando la composición por encima del punto de fusión del lubricante o por encima del punto de fusión de al menos uno de los componentes lubricantes seguido por enfriamiento de la composición hasta una temperatura inferior al punto de fusión.

10 Los lubricantes pueden seleccionarse del grupo que consiste en ácidos grasos, ceras de amida tales como etilenbiseestearamida (EBS), u otros derivados de ácidos grasos tales como estearatos de metales, polialquilenos tales como polietileno, poliglicoles, polímeros de amida u oligómeros de amida. Preferiblemente los lubricantes se seleccionan del grupo que consiste en polialquilenos, ceras de amida, polímeros de amida u oligómeros de amida.

Los aglutinantes se seleccionan del grupo que consiste en resinas de éster de celulosa, resinas fenólicas termoplásticas de alto peso molecular, resinas de hidroxialquilcelulosa, y mezclas de las mismas. Preferiblemente los aglutinantes se seleccionan del grupo de resinas de éster de celulosa y resinas de hidroxialquilcelulosa.

20 Otros posibles aditivos son agentes de mejora de la maquinabilidad, material de fase dura y agente de formación de fase líquida.

Según una realización preferida se usa negro de carbón como agente de flujo en mezclas unidas, es decir mezclas en las que se une polvo más fino de por ejemplo partículas de elemento de aleación por medio de un agente aglutinante a la superficie de las partículas de polvo de hierro o basado en hierro, ya que estas mezclas con frecuencia tienen malas propiedades de flujo. Cuando se usa en mezclas unidas, preferiblemente se añade negro de carbón tras haberse realizado la operación de aglutinación. La operación de aglutinación puede lograrse calentando la mezcla durante el mezclado hasta una temperatura superior al punto de fusión del agente aglutinante y enfriando la mezcla hasta que se ha solidificado el aglutinante. El aglutinante también puede añadirse disuelto en un disolvente. La operación de aglutinación se logra en este caso evaporando el disolvente por medio de calentamiento o a vacío. La composición se compacta y se sinteriza para obtener la pieza metálica de polvo final.

30 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos:

Ejemplo 1

Se seleccionaron tres tipos de negro de carbón con diversas áreas específicas y tamaños de partícula según la tabla 1. Se determinó el área superficial específica mediante el método de BET. Se midió el tamaño de partícula mediante microscopía electrónica y se refiere al tamaño de partícula principal del negro de carbón.

35 Tabla 1

Tipo	Área superficial específica (m ² /g)	Tamaño de partícula principal (nm)
CB1*	1000	30
CB2*	250	18
CB3*	150	23
* disponible de Degussa AG, Alemania		

40 Se mezcló polvo a base de hierro ASC100.29, disponible de Höganäs AB, Suecia, con el 0,77% en peso de grafito, el 0,8% de un sistema de aglutinante/lubricante (que consistía en el 0,2% de polietileno (Polywax 650) y el 0,6% de etilenbiseestearamida (EBS)). Se calentó la mezcla durante el mezclado hasta una temperatura superior al punto de fusión de Polywax y posteriormente se enfrió. A una temperatura inferior al punto de fusión de Polywax, se añadió el 0,03% de negro de carbón. Se sometieron a prueba tres tipos diferentes de negro de carbón, según la tabla 1. Se prepararon dos mezclas como mezclas de referencia. Se preparó la mezcla de referencia C según las mezclas de prueba con la excepción de que se añadió el 0,8% de grafito y ningún agente de flujo. En la mezcla de referencia R se añadió el 0,8% de grafito y el 0,06% de Aerosil® A-200, disponible de Degussa AG.

Se midieron las propiedades de polvo. Se midió la propiedad de flujo usando el método convencional, copa de flujo de Hall según la norma ISO 4490 y se midió la densidad aparente, AD, usando el método convencional de la norma ISO 3923.

Los resultados de las propiedades de polvo se presentan en la tabla 2.

5 Tabla 2

ID	Composición de polvo	Flujo (s/50 g)	AD (g/cm ³)
C*	ASC100.29 + el 0,8% de C + el 0,8% de lubricante	30,0	3,06
R*	ASC100.29 + el 0,8% de C + el 0,8% de lubricante + el 0,06% de A-200	25,4	3,11
CB1	ASC100.29 + el 0,77% de C + el 0,8% de lubricante + 0,03 de CB1	23,0	3,29
CB2	ASC100.29 + el 0,77% de C + el 0,8% de lubricante + 0,03 de CB2	26,4	3,15
CB3	ASC100.29 + el 0,77% de C + el 0,8% de lubricante + 0,03 de CB3	25,8	3,14
* no es parte de la invención			

10 Las pruebas muestran que la adición de negro de carbón a una mezcla metalúrgica en polvo mejora la velocidad de flujo y la AD en comparación con la mezcla sin ningún agente de flujo. La adición de CB1 mejora el flujo y la AD en comparación con la adición de un agente de flujo conocido mientras que la adición de CB2 y CB3 proporciona aproximadamente la misma mejora de flujo pero una AD superior en comparación con la adición de agente de flujo A-200.

Ejemplo 2

15 Se seleccionó negro de carbón tipo CB 1 con el fin de determinar la cantidad añadida óptima a la mezcla de polvo basado en hierro. Se prepararon las mezclas según la descripción del ejemplo 1. Las cantidades añadidas de elementos de aleación, aglutinante/lubricante, agente de flujo y grafito se muestran en la tabla 3.

Se prepararon mezclas de referencia, R1 sin agentes de flujo y R2 con un agente de flujo disponible comercial, que es Aerosil® A-200 disponible de Degussa AG.

Tabla 3

ID	Composición de polvo	Flujo (s/50 g)	AD (g/cm ³)
B1	ASC100.29 + el 2% de Cu + el 0,8% de C + el 0,8% de lubricante + el 0,025% de CB1	20,9	3,48
B2	ASC100.29 + el 2% de Cu + el 0,8% de C + el 0,8% de lubricante + el 0,03% de CB1	20,8	3,49
B3	ASC100.29 + el 2% de Cu + el 0,8% de C + el 0,8% de lubricante + el 0,04% de CBI	21,1	3,46
B4	ASC100.29 + el 2% de Cu + el 0,8% de C + el 0,8% de lubricante + el 0,06% de CB1	21,6	3,43
R1*	ASC100.29 + el 2% de Cu + el 0,8% de C + el 0,8% de lubricante	29,6	3,19
R2*	ASC100.29 + el 2% de Cu + el 0,8% de C + el 0,8% de lubricante + el 0,06% de A-200	24,5	3,28
* no es parte de la invención			

Se compactaron probetas según la norma ISO 2740 a una presión de 600 MPa a temperatura ambiente y se sinterizaron a 1120°C en una atmósfera de N₂/H₂ 90/10. En la tabla 4 se presentan las propiedades mecánicas para las composiciones de polvo según la tabla 3.

Tabla 4

ID	TS (MPa)	YS (Mpa)	A (%)
B1	610	444	2,12
B2	603	442	1,98
B3	596	438	1,93
B4	536	411	1,49
R1	603	437	2,22
R2	545	397	1,93

5

Tal como puede observarse a partir de la tabla 4 una cantidad añadida del 0,06% de negro de carbón influirá sobre la resistencia a la tracción, TS, límite de elasticidad, YS, y elongación, A. La influencia sobre las propiedades mecánicas es despreciable cuando se añadieron cantidades del 0,04% en peso, y menores, de negro de carbón.

Ejemplo 3

10 El ejemplo 3 muestra que el nuevo agente de flujo puede usarse en composiciones para la compactación en caliente. Se prepararon de la siguiente manera una mezcla de prueba, B5, y una mezcla de referencia, R3, de 3.000 gramos, respectivamente.

15 Como mezcla de referencia se mezclaron exhaustivamente 60 gramos de un polvo de cobre, 24 gramos de grafito, 13,5 gramos de un lubricante a alta temperatura Promold® disponible de Morton International de Cincinnati, Ohio, EE.UU. y polvo de hierro restante, ASC 100.29, durante el calentamiento hasta 45°C. Además, se añadieron 4,5 gramos de una resina de éster de celulosa disueltos en acetona y se mezcló la mezcla durante 5 minutos. Durante un segundo periodo de mezclado de 10-30 minutos, mientras se mantenía una temperatura de 45°C del material, se evaporó el disolvente. Finalmente, como agente de flujo se añadieron 1,8 gramos de Aerosil® A-200 y se mezclaron exhaustivamente.

20 Como mezcla de prueba se mezclaron exhaustivamente 60 gramos de un polvo de cobre, 23,1 gramos de grafito, 13,5 gramos de un lubricante a alta temperatura Promold® disponible de Morton International de Cincinnati, Ohio, EE.UU. y polvo de hierro restante, ASC 100.29, durante el calentamiento hasta 45°C. Además, se añadieron 4,5 gramos de una resina de éster de celulosa disueltos en acetona y se mezcló la mezcla durante 5 minutos. Durante un segundo periodo de mezclado de 10-30 minutos, mientras se mantenía una temperatura de 45°C del material, se evaporó el disolvente. Finalmente, como agente de flujo se añadieron 0,9 gramos de negro de carbón CB1 y se mezclaron exhaustivamente.

25 Se midieron el flujo y la AD de ambas mezclas según la norma ASTM B 213 a una temperatura de 120°C. En la tabla 5 puede observarse que se logró un aumento sustancial de la AD para la mezcla de polvo según la invención, se logró sustancialmente la misma velocidad de flujo para la composición que contenía el nuevo agente de flujo en comparación con la composición que contenía un agente de flujo conocido.

30

Tabla 5

ID	Flujo (s/50 g)	AD (g/cm ³)
R3*	21,3	3,25
B5	22,0	3,35
* no es parte de la invención		

Ejemplo 4

El ejemplo 4 muestra que el nuevo agente de flujo puede usarse en combinación con diferentes polvos basados en hierro. Se prepararon las mezclas según el método del ejemplo 1 y se usó el mismo sistema de aglutinante/lubricante que en el ejemplo 1. El polvo basado en hierro usado y la cantidad de aditivos se muestran en la tabla 6. Las identificaciones RA, RB, RC, RE y RF indican que las mezclas son mezclas de referencia que contienen el 0,06% de agente de flujo Aerosil A-200, disponible de Degussa AG. Las identificaciones C, E y F indican que las mezclas son mezclas de referencia sin ningún agente de flujo. Se usó negro de carbón CB1 en todas las mezclas. Los polvos de hierro o basados en hierro usados fueron: ASC 100.29, un polvo de hierro simple atomizado de Höganäs AB.

10 Distaloy AB, un polvo basado en hierro aleado por difusión que contiene Cu, Ni y Mo de Höganäs AB.

Astaloy CrM, un polvo basado en hierro previamente aleado que contiene Cr y Mo de Höganäs AB.

Astaloy CrL, un polvo basado en hierro previamente aleado que contiene Cr y Mo de Höganäs AB.

Tabla 6

ID	Composición de mezcla de polvo
RA*	ASC 100.29 + el 2% de polvo de Cu + el 0,8% de grafito + el 0,8% de lubricante + el 0,06% de A-200
A1	ASC 100.29 + el 2% de polvo de Cu + el 0,77% de grafito + el 0,8% de lubricante + el 0,03% de CB 1
RB*	Dist AE + el 0,8% de grafito + el 0,8% de lubricante + el 0,06% de A-200
B1	Dist AE + el 0,77% de grafito + el 0,8% de lubricante + el 0,03% de CB 1
C*	ASC100.29 + el 0,8% de C + el 0,8% de lubricante
RC*	ASC100.29 + el 0,8% de C + el 0,8% de lubricante + el 0,06% de A-200
C1	ASC100.29 + el 0,77% de C + el 0,8% de lubricante + el 0,03% de CB1
E*	Ast.CrM + el 0,4% de C + el 0,8% de lubricante
RE*	Ast.CrM + el 0,37% de C + el 0,8% de lubricante + el 0,06% de A-200
E1	Ast.CrM + el 0,37% de C + el 0,8% de lubricante + el 0,03% de CB1
F*	Ast.CrL + el 0,6% de C + el 0,8% de lubricante
RF*	Ast.CrL + el 0,57% de C + el 0,8% lubricante + el 0,06% de A-200
F1	Ast.CrL + el 0,57% de C + el 0,8% de lubricante + 0,03 de CB1
* no es parte de la invención	

15

Se midieron las propiedades de polvo de las mezclas de polvo. Se compactaron probetas según la norma ISO 2740 a una presión de 600 MPa a temperatura ambiente y se sinterizaron a 1120°C en una atmósfera de N₂/H₂ 90/10. Se determinaron propiedades metálicas tales como resistencia en verde, GS, cambios dimensionales, DC, así como densidad sinterizada, SD, y los resultados se presentan en la tabla 7.

Tabla 7

ID	Flujo (s/50 g)	AD (g/cm ³)	GS (MPa)	DC%	SD [g/cm ³]
RA	24,8	3,13	11,3	0,18	7,01
A1	22,6	3,35	12,8	0,18	7,04
RB	24,8	3,17	12,3	-0,15	7,12
B1	23,1	3,43	13,3	-0,15	7,13
C	30	3,06			
RC	25,4	3,11	11,6	-0,03	7,06
C1	23,0	3,29	12,6	-0,00	7,07
E	31,9	2,82			
RE	27,5	2,93	13,8	-0,25	6,94
E1	23,9	3,08	16	-0,24	6,94
F	33,1	2,78			
RF	28,4	2,88	12,2	-0,13	6,99
F1	26,5	2,96	14,6	-0,11	6,99

La tabla 7 muestra que el negro de carbón proporciona flujo, AD y resistencia en verde mejoradas en mezclas que tienen diferentes polvos de base en comparación con mezclas que contienen un agente de flujo conocido.

5 Ejemplo 5

El ejemplo 5 muestra que el nuevo agente de flujo también mejora el flujo de una mezcla simple sin ningún agente aglutinante (mezcla no unida). Se prepararon tres mezclas que contenían el polvo de hierro ASC100.29, el 2% de un polvo de cobre, el 0,5% de grafito, el 0,8% de etilenbisestearamida como lubricante y diferentes cantidades de negro de carbón, CB1, según la tabla 8. Se usó una mezcla sin ningún negro de carbón como mezcla de referencia. Se midió la velocidad de flujo en las diferentes mezclas.

10

Tabla 8

ID	CB1 (%)	Velocidad de flujo (s)
Referencia	0	34,2
1	0,06	31,0
2	0,08	30,3

15 Tal como puede observarse a partir de la tabla 8 las adiciones de negro de carbón a mezclas no unidas mejoran la velocidad de flujo.

REIVINDICACIONES

1. Composición metalúrgica en polvo que comprende un polvo de metal de hierro o basado en hierro, un lubricante y/o un aglutinante, y negro de carbón, en la que la cantidad de negro de carbón es de entre el 0,001 y el 0,2% en peso, preferiblemente entre el 0,01 y el 0,1% en peso, y el tamaño de partícula del negro de carbón es inferior a 50 nm, y el negro de carbón tiene un área superficial específica superior a 100 m²/g.
- 5 2. Composición metalúrgica en polvo según la reivindicación 1, que comprende tanto un lubricante como un aglutinante.
3. Composición metalúrgica en polvo según la reivindicación 1 ó 2, en la que el área superficial específica de negro de carbón es superior a 150 m²/g y preferiblemente superior a 200 m²/g.
- 10 4. Composición metalúrgica en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende aditivos seleccionados del grupo que consiste en elementos de aleación, agentes de mejora de la maquinabilidad, material de fase dura y agentes de formación de fase líquida.
5. Composición metalúrgica en polvo según las reivindicaciones 1 a 4, en la que los elementos de aleación se seleccionan del grupo que consiste en grafito, Cu, Ni, Cr, Mn, Si, V, Mo, P, W, S y Nb.
- 15 6. Composición metalúrgica en polvo según la reivindicación 5, en la que las partículas de al menos un elemento de aleación seleccionado del grupo que consiste en grafito, Cu se unen a las partículas de polvo de hierro o basado en hierro.
7. Método para aumentar la densidad aparente de la composición metalúrgica en polvo según la reivindicación 1.