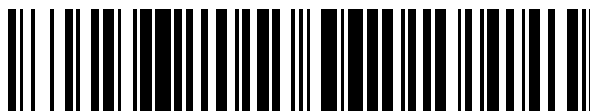


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 939**

51 Int. Cl.:

C22C 14/00 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

B22F 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2010** **E 10766104 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015** **EP 2488673**

54 Título: **Método**

30 Prioridad:

14.10.2009 GB 0917988

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2016

73 Titular/es:

**ANGLO PLATINUM MARKETING LIMITED
(100.0%)
20 Carlton House Terrace
London SW1Y 5AN, GB**

72 Inventor/es:

HAMILTON, HUGH GAVIN CHARLES

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 558 939 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

Método

5 La presente invención se refiere a un método de controlar el contenido de carbono y/u oxígeno en un material formado por moldeo por inyección de polvo. En particular, la invención proporciona una aleación, preferiblemente una aleación de titanio, o un cermet que tiene una pureza mejorada.

10 Se usa una gama muy amplia de aleaciones para diferentes aplicaciones, cada aleación ofrece una combinación particular de propiedades, incluyendo firmeza, ductilidad, resistencia a la deformación, resistencia a la corrosión, resistencia a la fatiga y colabilidad. Por ejemplo, aunque el titanio puro es muy resistente a la corrosión, su resistencia a la corrosión se puede mejorar al formar una aleación con paladio al 0,15% en peso. Asimismo, Ti-6Al-4V es una aleación de titanio popular que muestra alta firmeza, resistencia a la deformación y colabilidad. La resistencia a la corrosión de Ti-6Al-4V también se puede mejorar similarmente por la adición de paladio.

15 La producción global de titanio es pequeña en comparación con otros metales o aleaciones y la mayor parte del titanio actualmente producido es para uso en las industrias aeroespaciales. Sin embargo, otras industrias han encontrado dificultades en el suministro del material que requieren y han encontrado además indeseable mantener una gran provisión de una gama de diferentes aleaciones de titanio como resultado del alto precio del titanio.

20 Los cermets se han diseñado de modo que muestren características tanto de componentes cerámicos como metálicos. A este respecto, el componente cerámico puede contribuir a una resistencia a alta temperatura y dureza, mientras que el componente metálico puede contribuir a la deformación plástica. Los cermets han encontrado uso en la industria electrónica (en la fabricación de resistores y condensadores) juntas y sellos cerámica a metal, así como en aplicaciones médicas, tal como odontología.

25 El moldeo por inyección de polvo (MIP) es un método bien conocido para producir composiciones a medida (véase, por ejemplo, "Injection Molding of Metals and Ceramics" por Randall M. German y Animesh Bose, MPIF Publishers, 1997 (ISBN No. 1-878-954-61-X), que se incorpora al presente documento por referencia en su totalidad para todos los fines). En general, el MIP implica mezclar un polvo y un aglutinante para formar una carga de alimentación, que después se granula y moldea por inyección para formar un cuerpo "verde". El cuerpo verde se transforma después a un cuerpo "marrón" eliminando el aglutinante. El proceso de desaglutinación puede ser térmico, el aglutinante se puede eliminar por extracción con solvente, o una combinación de ambos métodos. Independientemente del método por el que se genera el cuerpo marrón, el paso final del proceso implica sinterizar para producir lo que se conoce como un cuerpo "blanco".

30 Una desventaja asociada con el MIP en relación a polvos que tienen una afinidad para reaccionar con gases del proceso (tal como hidrógeno, oxígeno o nitrógeno) es la necesidad para el mantenimiento de un alto nivel de pureza a lo largo del proceso de fabricación. Dependiendo del polvo de metal que se procesa, un mal control de los gases del proceso y excursiones de temperatura pueden producir la formación de niveles indeseables de, por ejemplo, impurezas de óxido, nitruro o hidruro en los cuerpos metálicos sinterizados. Usando el caso de MIP de titanio como un ejemplo, se sabe bien que la formación de óxidos, nitruros o hidruros de titanio se puede producir en las condiciones de temperatura usadas durante el procesamiento por MIP y en presencia de, respectivamente, oxígeno, nitrógeno o hidrógeno. Se ha observado que la presencia de elementos de aleación intersticiales puede tener grandes efectos en las propiedades de las aleaciones y, como tal, se especifican cuidadosamente en las composiciones de aleaciones estándar (véase, por ejemplo, "Titanium and Titanium Alloys" en Kirk-Othmer: Encyclopaedia of Chemical Technology, 4ª Edición, Vol. 24, pg 186-224, que se incorpora en el presente documento mediante referencia en su totalidad para todos los fines).

35 Una segunda desventaja asociada con el MIP es que la presencia de cantidades relativamente grandes de material orgánico en los cuerpos verdes, requerido ya que el aglutinante efectúa operaciones de moldeo eficaces y reproducibles, puede producir niveles indeseables de impurezas basadas en carbono en los cuerpos sinterizados finales. El uso de composiciones aglutinantes inadecuadas y/o de mal control del proceso durante las fases de desaglutinación y sinterización puede producir la eliminación incompleta del material aglutinante, que se puede quedar atrapado en el cuerpo sinterizado, final. En el caso de titanio y aleaciones de titanio, por ejemplo, la presencia de impurezas de carbono habitualmente se especifica a un bajo nivel, típicamente menor del 0,1%, para evitar la aparición de una fase de carburo frágil y sólida a niveles mayores del 0,2% en la aleación (véase, por ejemplo, la lista internacional ASTM de estándares de aleación de titanio, que se incorpora al presente documento mediante referencia en su totalidad para todos los fines).

40 Además de la posibilidad de formulaciones aglutinantes que generan impurezas basadas en carbono en los cuerpos blancos, la interacción entre la selección de una formulación aglutinante y las condiciones de proceso para la eliminación del aglutinante pueden causar la formación de impurezas indeseables adicionales basadas en oxígeno, hidrógeno o nitrógeno en los cuerpos sinterizados finales. Por ejemplo, las tablas II y III en "Getting better: big boost for titanium MIM prospects" por S. Froes (en Metal Powder Report Volumen 61, Número 11, Diciembre 2006, páginas 20-23, que se incorpora al presente documento mediante referencia en su totalidad para todos los fines)

respectivamente enumeran una selección de composiciones aglutinantes de MIP de aleación de titanio y las propiedades de las aleaciones sinterizadas producidas usando esas composiciones, principalmente en procesos a escala de laboratorio. La mayor parte de los procesos de desaglutinación implican procesos térmicos o basados en solvente, o, en algunas ocasiones, una combinación de ambos. Mientras que se ha mostrado que los procesos basados en solvente pueden producir cuerpos de titanio sinterizado con bajos niveles de impurezas, se producen volúmenes de solvente contaminado como corrientes de desecho que requieren el manejo y la eliminación posteriores. Es evidente de una revisión de estas tablas que conseguir componentes de aleación sinterizados con niveles estándar de ASTM de impurezas permanece un reto para muchos practicantes.

En lo que se refiere a los procesos de desaglutinación térmicos, se entiende que estos tipos de procesos anularían los problemas asociados con la eliminación de efluente líquido. Sin embargo, como comenta Froes en el artículo anteriormente referenciado, incluso esos aglutinantes poliméricos que se sabe que fácilmente “se separan” térmicamente en sus monómeros iniciales aún pueden dejar residuos indeseables en cuerpos MIM de titanio sinterizado. La despolimerización, o separación, tiende a producirse a temperaturas cercanas a esas donde la absorción de impurezas se convierte en no despreciable, que se sugiere que está en o por encima de 260°C para componentes que comprenden titanio.

El documento US20080199822 (a BASF) describe un aparato para la eliminación catalítica continua de aglutinante de cuerpos metálicos y/o cerámicos con forma producidos por moldeo por inyección de polvo. El proceso implica el uso de ácido nítrico gaseoso que reacciona con el aglutinante. Sin embargo, el documento US20080199822 mantiene silencio con respecto a la reducción del contenido en carbono y/u oxígeno que se produce como resultado de residuos de aglutinante que permanecen en las partes marrones. Ni tampoco parece que el documento US20080199822 describa el mantenimiento de un buen nivel de pureza a lo largo del proceso de MIP.

La presente invención busca superar las desventajas mencionadas anteriormente. En particular, se ha encontrado que la presencia de un metal del grupo del platino en una composición de carga de alimentación puede producir la fabricación de cuerpos sinterizados finalizados que tienen menores concentraciones de impurezas que cuerpos similares formados sin la inclusión del metal del grupo del platino. Según esto, la invención proporciona un método de controlar el contenido en carbono y/u oxígeno en un material que comprende los pasos de:

- a) formar una composición de carga de alimentación que comprende al menos un polvo, al menos un metal del grupo del platino y al menos un aglutinante; y
- b) formar el material mediante moldeo por inyección de polvo

en donde al menos una proporción del carbono y/u oxígeno se elimina catalíticamente por el al menos un metal del grupo del platino, en donde la eliminación catalítica se induce térmicamente, y en donde la eliminación catalítica se produce en un atmósfera oxidante que comprende oxígeno o una atmósfera reductora que comprende hidrógeno.

En una forma de realización, la invención proporciona un método de controlar el contenido en carbono en un material. En una forma de realización preferida, el contenido en carbono se controla a un nivel de $\leq 0,1\%$ en peso de carbono en el cuerpo sinterizado final.

En otra forma de realización, la invención proporciona un método de controlar el contenido en oxígeno en un material. En una forma de realización preferida, el contenido en oxígeno se controla a un nivel de $\leq 0,3\%$ en peso de oxígeno en el cuerpo sinterizado final.

En aún otra forma de realización, la invención proporciona un método de controlar el contenido en carbono y oxígeno en un material.

El material puede ser una aleación y, a este respecto, el polvo de la composición de la carga de alimentación será, por tanto, metálico y preferiblemente comprende al menos uno de titanio, molibdeno, tungsteno, níquel o hierro. Cuando el polvo comprende un único metal, se prefiere titanio (por ejemplo, titanio comercialmente disponible). Cuando el polvo comprende más de un metal en la forma de una o más aleaciones, se prefieren aleaciones de titanio (por ejemplo, Ti-6Al-4V) o aleaciones de hierro (por ejemplo, acero y, en particular, acero inoxidable). En una forma de realización particularmente preferida, el polvo comprende al menos un metal reactivo. En una forma de realización especialmente preferida, el polvo comprende titanio o aleaciones de titanio. Alternativamente, el polvo puede comprender una mezcla de metales.

Cuando el material es una aleación y el polvo comprende al menos un metal, el proceso de MIP se conoce como moldeo por inyección de polvo de metal o moldeo por inyección de metal (MIM). En una forma de realización preferida, por tanto, el material se forma por moldeo por inyección de metal.

En una forma de realización alternativa, el material es un cermet. A este respecto, una proporción del polvo de la composición de la carga de alimentación será cerámico y preferiblemente comprende al menos uno de silicio,

circonio, aluminio, itrio, cerio, titanio o tungsteno. El cerámico puede comprender uno o más carburos, boruros u óxidos, por ejemplo, óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de circonio, carburo de silicio, carburo de tungsteno, carburo de titanio u óxido de titanio.

- 5 Adecuadamente, el polvo comprende partículas que pueden ser sustancialmente esféricas, irregulares o una combinación de las mismas.

El metal del grupo del platino se puede seleccionar del grupo que consiste en al menos uno de platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y osmio. Más preferiblemente, el metal del grupo del platino se selecciona del grupo que consiste en al menos uno de platino, paladio, rodio, rutenio e iridio, e incluso más preferiblemente del grupo que consiste en al menos uno de platino y paladio. Un metal del grupo del platino particularmente preferido es paladio (por ejemplo, negro de paladio).

15 El metal del grupo del platino puede estar presente en cualquier cantidad adecuada. Por ejemplo, el metal del grupo del platino típicamente puede estar presente en un intervalo desde aproximadamente el 0,01% en peso hasta aproximadamente el 50% en peso en el cuerpo sinterizado final. Típicamente, el metal del grupo del platino está presente en el intervalo desde aproximadamente el 0,01% en peso hasta aproximadamente el 0,25% en peso para aleaciones de titanio según los estándares ASTM.

20 La composición de carga de alimentación puede ser una mezcla del polvo, el metal del grupo del platino y el aglutinante. A este respecto, el polvo, el metal del grupo del platino y el aglutinante se pueden combinar en cualquier orden adecuado.

25 Alternativamente, el metal del grupo del platino se puede depositar sobre el polvo antes de la formación de la composición de la carga de alimentación. A este respecto, el metal del grupo del platino se puede depositar sobre el polvo por molido de bolas de baja energía, enchapado no electrolítico, depósito químico reductor o usando fuerzas centrífugas asimétricas duales. Preferiblemente, el metal del grupo del platino se deposita sobre el polvo usando fuerzas centrífugas asimétricas duales.

30 Mediante "fuerzas centrífugas asimétricas duales" se quiere decir que dos fuerzas centrífugas, con un ángulo entre sí, se aplican simultáneamente a las partículas. Para crear un medio ambiente de mezcla eficaz, las fuerzas centrífugas preferiblemente rotan en direcciones opuestas. El Speedmixer™ de Haurchild (<http://www.speedmixer.co.uk/index.php>), utiliza este método de rotación dual por el cual el motor del Speedmixer™ rota la placa base de la unidad mezcladora en la dirección de las agujas del reloj (véase la figura 1A) y el cesto se centrifuga en una dirección contraria a las agujas del reloj (véanse las figuras 1B y 1C).

35 Cuando el polvo comprende partículas sustancialmente esféricas, las partículas mantienen su forma durante el proceso de recubrimiento de alta energía. La producción de partículas recubiertas sustancialmente esféricas es ventajosa porque la fluidez de las partículas recubiertas mejora, lo que ayuda en el procesamiento posterior. Mientras que no se quiere estar unido por ninguna teoría, se cree que el proceso de recubrimiento produce un cambio físico en las partículas primarias y secundarias por el cual las partículas se unen físicamente.

40 El proceso de recubrimiento puede estar controlado por varios parámetros incluyendo la velocidad de rotación a la que el proceso tiene lugar, la duración del tiempo de procesamiento, el nivel al que el recipiente de mezcla se llena y/o el uso de medios de molido.

45 Las fuerzas centrífugas asimétricas duales se pueden aplicar durante un periodo de tiempo continuo. Mediante "continuo" se quiere decir un periodo de tiempo sin interrupción. Preferiblemente, el periodo de tiempo es de aproximadamente 1 segundo hasta aproximadamente 10 minutos, más preferiblemente desde aproximadamente 5 segundos hasta aproximadamente 5 minutos y lo más preferiblemente desde aproximadamente 10 segundos hasta aproximadamente 1 minuto. Un periodo de tiempo especialmente preferido es 20 segundos.

50 Alternativamente, las fuerzas centrífugas asimétricas duales se pueden aplicar durante un periodo de tiempo agregado. Mediante "agregado" se quiere decir la suma o total de más de un periodo de tiempo. La ventaja de aplicar las fuerzas centrífugas de una manera escalonada es que se puede evitar el calentamiento excesivo del polvo y el metal del grupo del platino. Las fuerzas centrífugas asimétricas duales preferiblemente se aplican durante un periodo agregado de aproximadamente 1 segundo hasta aproximadamente 10 minutos, más preferiblemente desde aproximadamente 5 segundos hasta aproximadamente 5 minutos y lo más preferiblemente desde aproximadamente 10 segundos hasta aproximadamente 1 minuto. El número de veces (por ejemplo, 2, 3, 4, 5 o más veces) en el que las fuerzas centrífugas asimétricas duales se aplican dependerá de la naturaleza del polvo y el metal del grupo del platino. Por ejemplo, cuando el polvo comprende titanio, la aplicación escalonada de las fuerzas centrífugas minimiza el calentamiento de las partículas minimizando de esta manera el riesgo de oxidación y/o combustión. En una forma de realización particularmente preferida, las fuerzas centrífugas asimétricas duales se aplican de una manera escalonada con periodos de refrigeración entre ellos.

65

Preferiblemente, la velocidad de las fuerzas centrífugas asimétricas duales es desde aproximadamente 200 rpm hasta aproximadamente 3000 rpm. Más preferiblemente, la velocidad es desde aproximadamente 300 rpm hasta aproximadamente 2500 rpm. Incluso más preferiblemente, la velocidad es desde aproximadamente 500 rpm hasta aproximadamente 2000 rpm.

5 El nivel al que el recipiente de mezcla se llena está determinado por varios factores que serán aparentes para el experto en la materia. Estos factores incluyen la densidad aparente del polvo y el metal del grupo del platino, el volumen el recipiente de mezcla y las restricciones de peso impuestas en el mezclador mismo.

10 Cuando el polvo es metálico, el recubrimiento del polvo con el metal del grupo del platino se puede ayudar usando medios de molido. Los medios de molido usan fricción e impacto para romper las partículas secundarias y recubrir eficazmente la superficie de las partículas primarias. Los medios deben ser duros y no contaminantes. Preferiblemente, el medio de molido es un material cerámico, tal como ZrO_2 . Sin embargo, otros materiales cerámicos, por ejemplo, Al_2O_3 o TiO_2 , también son adecuados, siempre que sean lo suficientemente duros. Si se
15 deja un residuo, debe ser benigno.

Cuando el polvo es cerámico, las partículas mismas actúan como medio de molido.

20 En una forma de realización, el polvo tiene partículas con un diámetro medio de aproximadamente $\leq 2000 \mu m$, más preferiblemente aproximadamente $\leq 1500 \mu m$ e incluso más preferiblemente, aproximadamente $\leq 1000 \mu m$. En una forma de realización, las partículas tienen un diámetro medio especialmente preferido desde aproximadamente $1 \mu m$ hasta aproximadamente $45 \mu m$ cuando el polvo comprende titanio.

25 Preferiblemente, el metal del grupo del platino pueden ser cristalitas únicas o un aglomerado de muchas cristalitas más pequeñas. Sin embargo, las partículas secundarias no necesitan ser sustancialmente de forma esférica.

El recubrimiento del metal del grupo del platino sobre las partículas de polvo puede ser en forma de una película o en forma de partículas discretas. El grado de cobertura dependerá de la ductilidad del metal del grupo del platino, la duración de tiempo permitido para el proceso de recubrimiento y/o la cantidad de metal del grupo del platino presente, por ejemplo, se puede añadir paladio a aleaciones de titanio en una proporción desde aproximadamente el 0,05% hasta aproximadamente el 0,25%, por ejemplo, desde aproximadamente el 0,05% hasta aproximadamente el 0,2%, que son reconocibles como los niveles de adición en los grados de Ti ASTM/ASME 7, 11, 16, 17, 18, 20, 24 y 25. La cantidad de metal del grupo del platino también puede afectar a una o más propiedades de una aleación deseada o cermet posteriormente formado. Por ejemplo, cuando la cantidad de Pd aumenta en una aleación Pd/Ti, la resistencia a la corrosión a soluciones que contienen cloruro (tal como agua salada) mejora.
35

Independientemente del método por el que se incorpora el metal del grupo del platino a la composición de carga de alimentación, el metal del grupo del platino preferiblemente se distribuye por toda la composición de carga de alimentación sustancialmente de forma homogénea (por ejemplo, al recubrir el polvo antes de la formación de la
40 composición de carga de alimentación o al mezclarlo por completo con el polvo y el aglutinante durante la preparación de la composición de carga de alimentación. La distribución sustancialmente homogénea está, por tanto, preferiblemente presente en los cuerpos sinterizados "verdes", "marrones" y finales.

45 El aglutinante puede ser cualquier aglutinante adecuado compatible con MIP. La ciencia del uso de aglutinantes y el proceso por el cual se produce la eliminación del aglutinante están bien documentados, por ejemplo en "Injection Molding of Metals and Ceramics" por Randall M. German y Animesh Bose, MPIF Publishers, 1997 (ISBN No. 1-878-954-61-X), que se incorpora al presente documento por referencia en su totalidad para todos los fines. La tabla 4.3 en la página 91 de la referencia anterior enumera 24 formulaciones aglutinantes de ejemplo, muchas que emplean componentes tales como ácido esteárico, glicerina, poli(metacrilato de metilo), cera de parafina o cera carnauba. Un
50 aglutinante particularmente preferido es el aglutinante desarrollado por Egide UK.

La temperatura a la que se forma el cuerpo marrón (es decir, la temperatura de desaglutinación) puede ser cualquier temperatura adecuada.

55 Sin querer estar unido a ninguna teoría, se cree que el contenido en carbono en los cuerpos sinterizados finales deriva de residuos del aglutinante que permanece en los cuerpos marrones desaglutinados y se quedan atrapados durante el proceso de sinterización. Además, el contenido en oxígeno en los cuerpos sinterizados finales se puede originar de más de una fuente, por ejemplo, de las películas de óxido de la superficie presentes en el polvo original, de los gases oxidantes presentes durante el procesamiento por MIP y/o de los materiales aglutinantes orgánicos, algunos de cuales tienen oxígeno como uno de sus componentes elementales. A este respecto, se cree además que
60 el control del contenido en carbono y/u oxígeno según la presente invención procede a través de una eliminación catalítica de al menos una proporción del aglutinante y/o de los componentes del aglutinante residual resultantes del proceso de separación. Como tal, el proceso global de desaglutinación se produce como resultado de una combinación de separación y el proceso de eliminación catalítica. La cantidad de aglutinante y/o componentes
65 residuales del aglutinante eliminados catalíticamente puede variar con un número de parámetros, que incluyen, pero no están limitados a, la composición inicial del aglutinante, la cantidad y distribución del metal del grupo del platino,

las condiciones de procesamiento térmico seleccionadas y el gas de proceso usado para realizar la eliminación del aglutinante.

5 La eliminación catalítica se induce térmicamente. Por ejemplo, la eliminación catalítica térmicamente inducida se puede producir durante la desaglutinación térmica, sinterización (siempre que un gas de proceso adecuado esté presente durante al menos una proporción del tiempo durante el proceso de sinterización) o una combinación de los mismos. El contenido en carbono y/u oxígeno también se puede controlar además durante las fases de tratamiento con calor aumentando la temperatura y/o regulando los gases de proceso utilizados.

10 La eliminación catalítica se produce en una atmósfera que comprende al menos un gas reactivo. En este caso, el gas reactivo ayuda en la eliminación del aglutinante y/o residuos de aglutinante.

La eliminación catalítica se puede producir en una atmósfera oxidante que comprende oxígeno (por ejemplo, aire). En estas formas de realización, la eliminación catalítica es un proceso de oxidación catalítica.

15 Alternativamente, la eliminación catalítica se puede producir en una atmósfera reductora que comprende hidrógeno. En esta forma de realización el experto en la materia reconocerá que el gas de proceso utilizado se debe seleccionar de modo que sea compatible con el material que se forma. A este respecto, el hidrógeno en general no se considera adecuado para uso en el procesamiento a temperatura elevada de aleaciones de titanio ya que puede producir niveles indeseables de formación de hidruros. En esta forma de realización, la eliminación catalítica es un proceso de reducción catalítica.

20 La eliminación catalítica térmicamente inducida puede tener lugar a una o más temperaturas adecuadas. Sin embargo, independientemente de la temperatura o temperaturas a la que se produzca la eliminación catalítica, es deseable que la temperatura o temperaturas seleccionada(s) estén por encima de la adecuada para la iniciación de la eliminación catalítica y por debajo de la que se reconoce que produce la absorción significativa de impurezas en el material particular que se prepara.

25 Es posible producir nuevas aleaciones y cermets por el método de la presente invención. Se cree que la capacidad de generar un material a medida con propiedades requeridas (por ejemplo, resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas) fomentaría el uso de esos materiales y, en particular, el uso de aleaciones, tal como aleaciones de titanio. También es posible producir cermets o aleaciones más puros de grados conocidos (por ejemplo, composiciones de aleaciones de titanio como se enumeran en la lista internacional ASTM de grados estándar de aleaciones). Independientemente de la composición real del material final, un inventario de diferentes polvos y metales del grupo del platino facilita la fabricación de artículos en una gama más amplia de aleaciones o cermets. Esto es particularmente ventajoso para la fabricación de artículos pequeños, intrincados que no se fabrican a granel y por tanto normalmente no se pueden beneficiar de economías de escala.

30 La invención se ilustra mediante las figuras acompañantes en las que:

La figuras 1A-C ilustran cómo se aplican las fuerzas centrífugas a las partículas en el Speedmixer™. La figura 1A es un vista desde arriba que muestra la placa base y el cesto. La placa base rota en la dirección de las agujas del reloj.

35 La figura 1 B es una vista lateral de la placa base y cesto.

40 La figura 1C es una vista desde abajo a lo largo de la línea A en la figura 1B. El cesto rora en una dirección contraria a las agujas del reloj.

45 La figura 2 es una imagen de electrones retrodispersados de 10 g de polvo de titanio (<45 µm) recubierto con paladio al 0,2% en peso. Las fuerzas centrífugas asimétricas duales se aplicaron durante 20 segundos a 1000 rpm y 20 segundos a 2000 rpm.

50 La figura 3 es una imagen de electrones retrodispersados de 150 g de polvo de titanio (<45 µm) recubierto con paladio al 0,2% en peso. Las fuerzas centrífugas asimétricas duales se aplicaron durante 3 x 20 segundos a 2000 rpm.

55 La figura 4 es un gráfico que ilustra el carbono residual que permanece en muestras térmicamente desaglutinadas en aire y sinterizadas a 1350°C.

60 La figura 5 es un gráfico que ilustra los niveles de oxígeno residual en muestras térmicamente desaglutinadas en aire y sinterizadas a 1350°C.

65 La figura 6 es un gráfico que ilustra el comportamiento de corrosión de una aleación sólida CPTi + Pd al 0,2% en peso hecha según el método de la presente invención con la de grados de titanio forjados (grado 2 (CPTi) y grado 7 (Pd-0,2Ti)).

La invención se ilustra además mediante referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

5 Ejemplo 1

Se mezclaron polvo de CPTi y Ti6Al4V (<45 um, esférico) de Advances Powders & Coatings, Canadá, cada uno con una formulación aglutinante comercial desarrollada por Egide UK, Woodbridge, Suffolk. El mezclado se llevó a cabo usando un mezclador de palas en Z de Winkworth Ltd. durante un periodo de una hora para asegurar una carga de alimentación homogénea. Después de mezclar, la carga de alimentación se procesó adicionalmente en la forma granular usada en el proceso de moldeo por inyección.

Ejemplo 2

Se mezclaron los polvos anteriormente mencionados y aglutinante orgánico como en el ejemplo 1, con la inclusión adicional de una cantidad de negro de paladio (Alfa Aesar), de modo que el negro de Pd formaba aproximadamente el 0,2% en peso de la cantidad de polvo de titanio o aleación de titanio presente en la mezcla de la carga de alimentación.

A los componentes moldeados hechos usando las cargas de alimentación preparadas por el método esbozado en este ejemplo se les denominan de aquí en adelante como que tienen un contenido en Pd "mezclado".

Ejemplo 3

En un paso anterior a la preparación de la carga de alimentación, los polvos de CPTi y Ti6Al4V (como anteriormente) se recubrieron primero en paladio, usando la técnica de fuerzas centrífugas asimétricas duales. Para este ejemplo, el paladio usado para el recubrimiento estaba en la forma de negro de paladio.

Se añadió una cantidad de negro de paladio de modo que formara aproximadamente el 0,2% en peso de la cantidad de titanio o aleación de titanio que se recubre. Se tomaron medidas de dispersión y fotografías de MEB para asegurar una distribución homogénea del Pd en la superficie de los polvos de Ti (véanse las figuras 2 y 3).

Dichos polvos recubiertos se mezclaron posteriormente con la formulación aglutinante y se granularon, como se ha esbozado anteriormente. Los componentes moldeados hechos usando las cargas de alimentación preparadas por el método esbozado en este ejemplo se denominan de aquí en adelante como que tienen el contenido de Pd "recubierto en superficie".

Ejemplo 4

Las cargas de alimentación en polvo de metal granuladas, formuladas en los ejemplos 1-3, se compactaron en partes moldeadas "verdes", cada una es compleja en diseño pero tiene un volumen total aproximado de 5 cm³, usando una máquina de moldeo por inyección Arburg Allrounder 270 Centex 40 Ton. Las condiciones de la máquina se adaptaron para asegurar el llenado eficaz y completo del molde y la expulsión limpia de las partes moldeadas.

45 Ejemplo 5

Para eliminar la mayor parte de la fase aglutinante antes del proceso de sinterización térmica, las partes "verdes" moldeadas producidas en el ejemplo 4 se sometieron a un proceso de tratamiento térmico. Las partes "verdes" se mantuvieron en una atmósfera que contenía oxígeno en un compartimento calentado, bien ventilado (Genlab – horno a medida). El ciclo térmico total continuó durante un periodo de más de 24 horas.

Durante este paso de procesamiento, la mayoría de la fase aglutinante se eliminó de las partes "verdes" moldeadas, produciendo componentes "desaglutinados" frágiles también conocidos comúnmente como partes "marrones". Al final del proceso térmico las partes "marrones" se examinaron para sus contenidos residuales en carbono y oxígeno. Las figuras 4 y 5 ilustran el carbono y oxígeno residuales que quedan en muestras desaglutinadas en aire.

Ejemplo 6

Las partes "marrones" frágiles producidas en el ejemplo 5 se sinterizaron usando un ciclo térmico en un horno de vacío a alta temperatura (Centorr Vacuum Industries MIM-Vac M200 horno de desaglutinación y sinterización de vacío/atmósfera controlada, Serie 3570). Durante el curso del proceso de sinterización total y el ciclo térmico así empleado, es posible y algunas veces deseable introducir corrientes de gas en el horno de sinterización en ciertos puntos en el ciclo. Por ejemplo, hidrógeno, nitrógeno, argón u oxígeno pueden estar todos presentes en algún punto en el proceso de sinterización térmica global. En el caso mostrado en este ejemplo, se introdujo una pequeña purga de gas argón, típicamente 1-20 l/min, que primero se limpió de oxígeno usando métodos estándar.

La temperatura pico experimentada durante el proceso esbozado en este ejemplo fue 1350°C durante un periodo de una hora, aunque tal proceso de sinterización es claramente posible usando una gama de valores adecuados para temperatura y tiempo de tal manera que se logra el proceso de sinterización de polvo.

- 5 Después de que se completara el proceso de sinterización, las partes ahora de aspecto metálico se examinaron para su contenido en carbono y oxígeno (London & Scandinavian Metallurgical Laboratories, Sheffield). Los valores típicos para partes de titanio y aleación de titanio que han experimentado los procesos esbozados en estos ejemplos se muestran en las figuras 4 y 5.

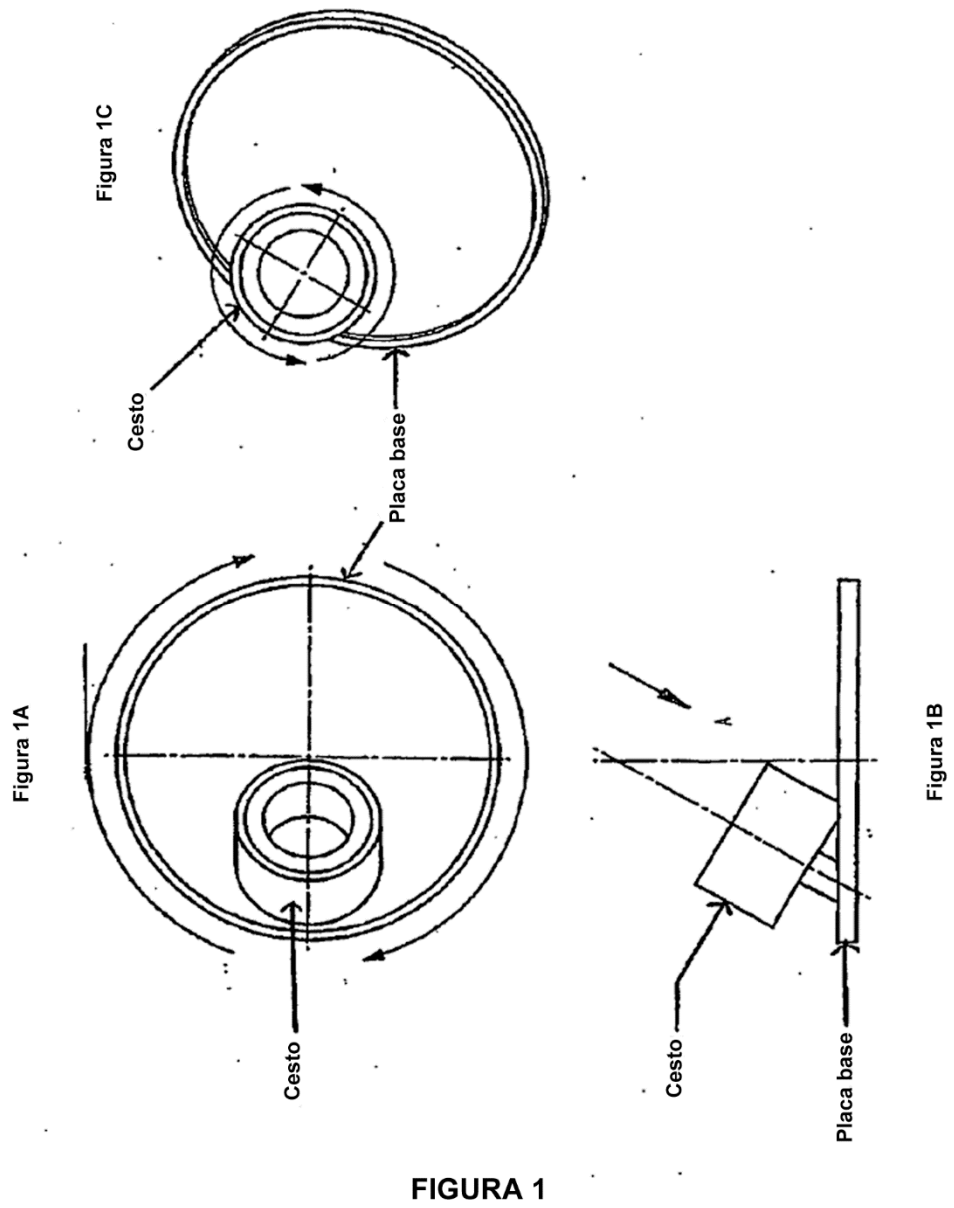
10 **Ejemplo 7**

- 15 El comportamiento de corrosión de una aleación sólida CPTi + Pd al 0,2% en peso, hecha según los procesos de moldeado por inyección de metal en los ejemplos 1-6, se comparó con el de grados de titanio forjado (grado 2 (CPTi) y grado 7 (Pd-0,2Ti) - ambos de Timet UK Ltd.). Se midieron las curvas de polarización en superficies molidas a 1200 granos, lavadas en agua desionizada, enjuagadas en etanol y después secadas. Los ensayos se realizaron en 150 ml de HCl 2 M a 37°C inmediatamente después de limpiar la superficie.

- 20 Las curvas de polarización, mostradas en la figura 6, se midieron después de 30 minutos de inmersión a potencial de circuito abierto. Los barridos se llevaron a cabo desde -200 mV a +700 mV, relativo al potencial de circuito abierto, a 1 mV/segundo. Las pruebas se llevaron a cabo usando un electrodo de calomelano saturado (SCE) como el electrodo de referencia y alambre de Pt como el contraelectrodo.

REIVINDICACIONES

1. Un método de controlar el contenido en carbono y/u oxígeno en un material que comprende los pasos de:
 - 5 a) formar una composición de carga de alimentación que comprende al menos un polvo, al menos un metal del grupo del platino y al menos un aglutinante, y
 - b) formar el material por moldeo por inyección de polvo;
- 10 en donde al menos una proporción del carbono y/u oxígeno se elimina catalíticamente por el al menos un metal del grupo del platino, en donde la eliminación catalítica se induce térmicamente, y en donde la eliminación catalítica se produce en una atmósfera oxidante que comprende oxígeno o en una atmósfera reductora que comprende hidrógeno.
- 15 2. Un método según la reivindicación 1, en donde la composición de carga de alimentación es una mezcla del polvo, el metal del grupo del platino y el aglutinante.
3. Un método según la reivindicación 1, en donde el metal del grupo del platino se deposita sobre el polvo.
- 20 4. Un método según la reivindicación 3, en donde el metal del grupo del platino se deposita sobre el polvo por molido de bolas de baja energía, enchapado no electrolítico, depósito químico reductor o usando fuerzas centrífugas asimétricas duales.
- 25 5. Un método según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en donde el recubrimiento está en la forma de una película o en la forma de partículas discretas.
6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polvo comprende al menos uno de titanio, molibdeno, tungsteno, níquel o hierro.
- 30 7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polvo comprende al menos uno de silicio, circonio, aluminio, itrio, cerio, titanio o tungsteno.
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el metal del grupo del platino se selecciona del grupo que consiste en al menos uno de platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y osmio.
- 35 9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material es una aleación o un cermet.
- 40 10. Un método según la reivindicación 1, en donde la eliminación catalítica térmicamente inducida se produce durante la desaglutinación térmica, sinterización o una combinación de las mismas.
11. Un método según la reivindicación 10, en donde el contenido en carbono y/u oxígeno se controla además regulando los gases del proceso.



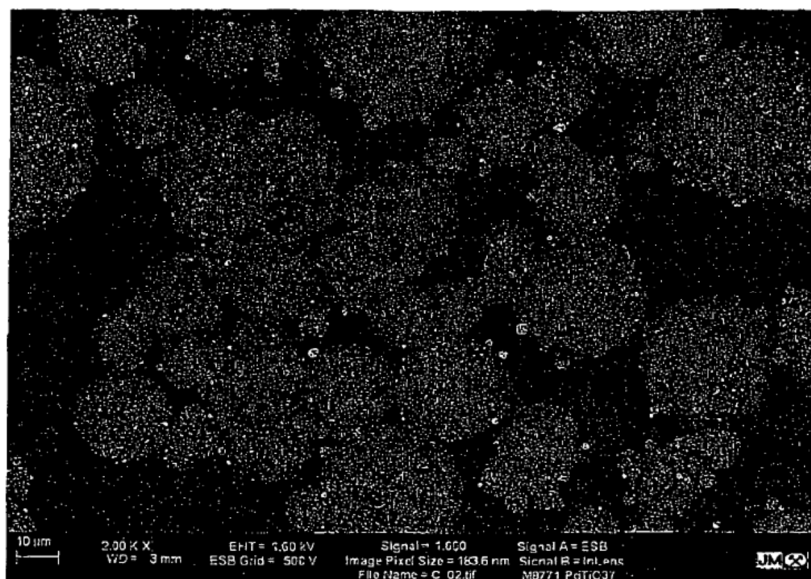


FIGURA 2

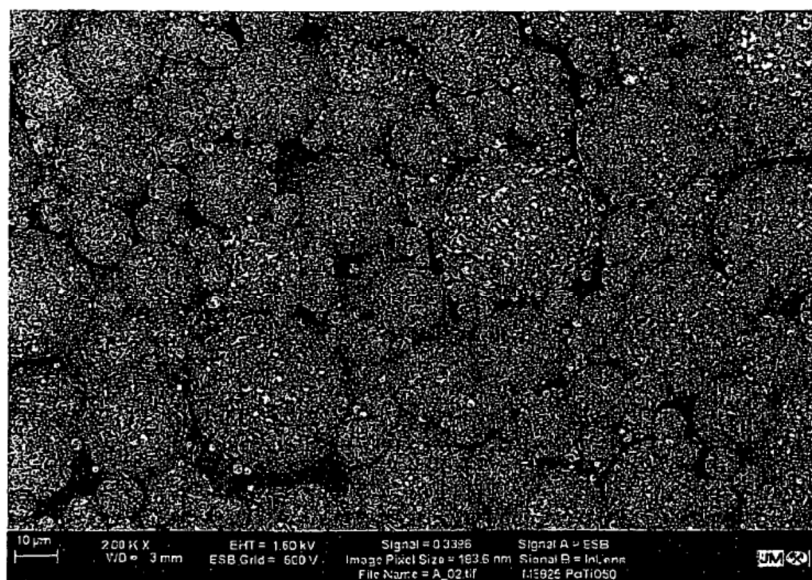


FIGURA 3

**Carbono Residual que permanece en Muestras Térmicamente
Desaglutinadas en Aire y Sinterizadas a 1350°C**

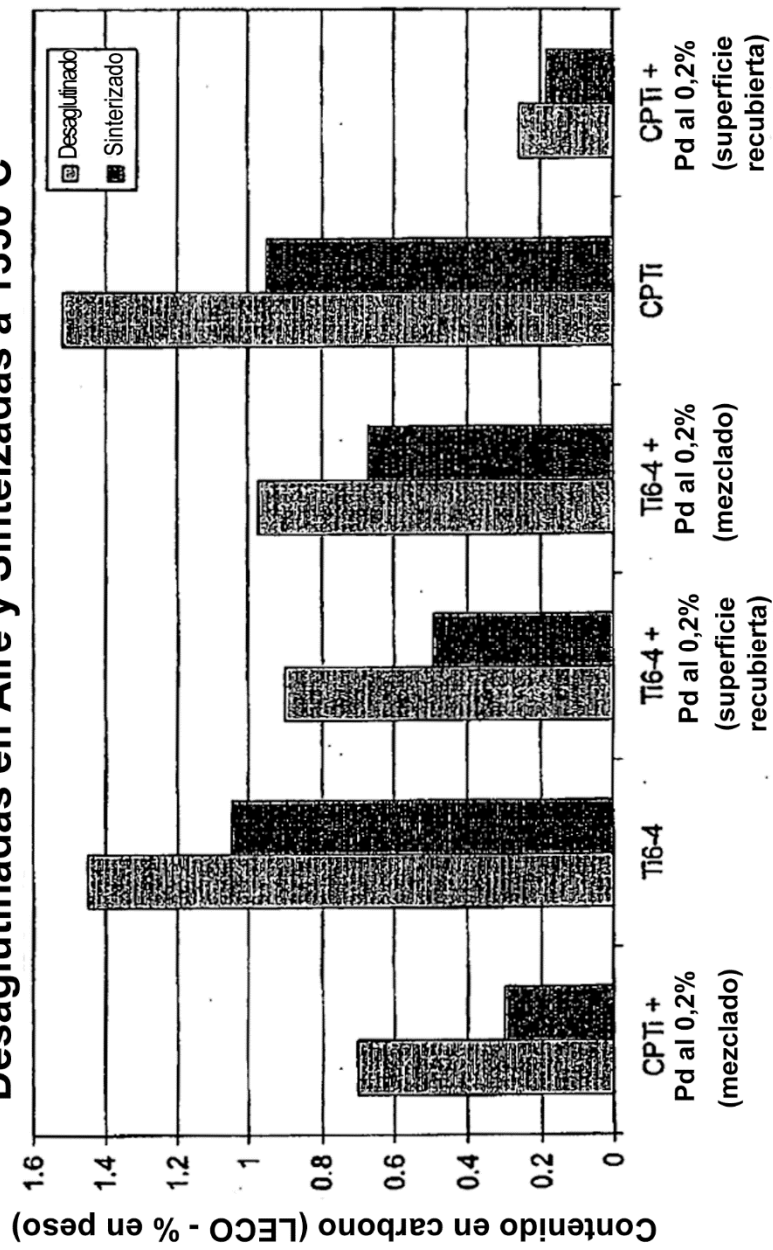


FIGURA 4

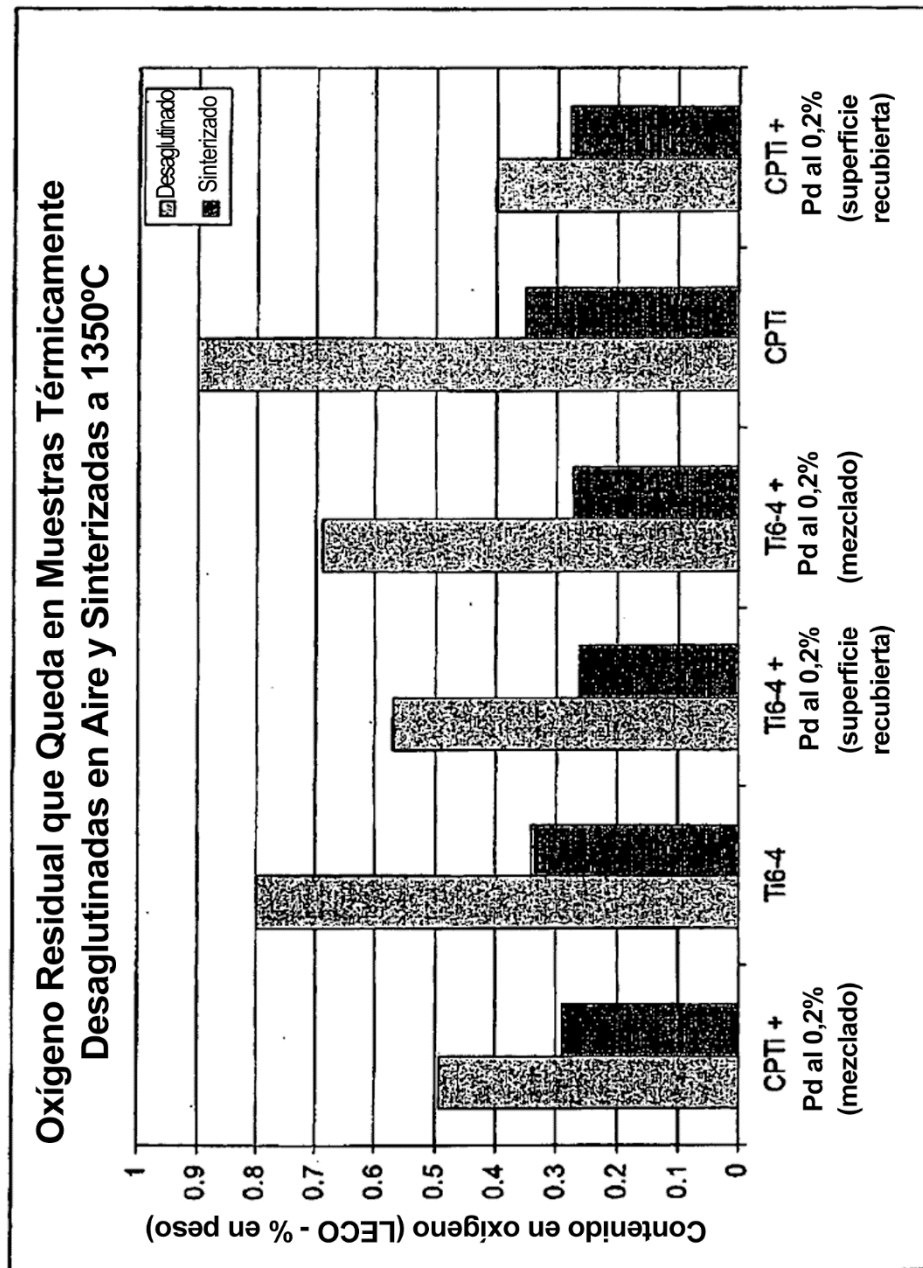


FIGURA 5

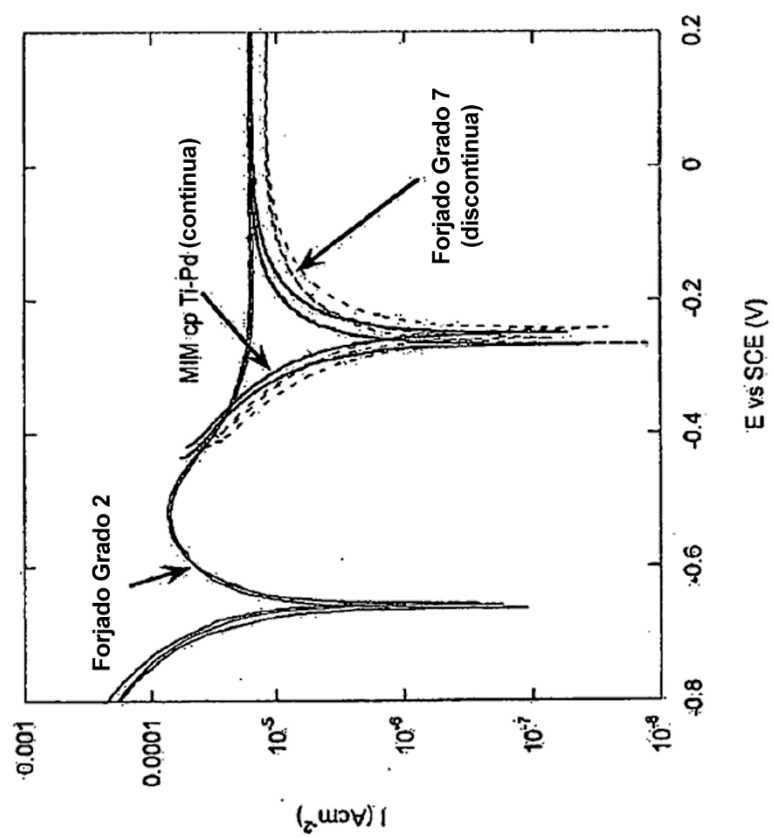


FIGURA 6