

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 431**

51 Int. Cl.:

C04B 35/58 (2006.01)

H05B 3/14 (2006.01)

C22C 29/18 (2006.01)

B22F 3/105 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2000 E 06114464 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 1710217**

54 Título: **Elemento de resistencia eléctrica**

30 Prioridad:

20.05.1999 SE 9901827

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

11.08.2016

73 Titular/es:

**SANDVIK INTELLECTUAL PROPERTY AB
(100.0%)
811 81 Sandviken , SE**

72 Inventor/es:

SUNDBERG, MATS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 579 431 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

Elemento de resistencia eléctrica

La presente invención está relacionada con un nuevo elemento de calentamiento por resistencia eléctrica de tipo de molibdeno-silicio que está pensado para usar en conexión con la sinterización de polvo metálico.

5 Los elementos de calentamiento por resistencia del tipo anteriormente mencionado existen desde la década de 1950, por ejemplo con la marca comercial Kanthal Super. Estos elementos suelen consistir principalmente en una fase de tipo metal de MoSi_2 , de forma alternativa de $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$, y también una fase óxido de tipo silicato de aluminio. Se pueden utilizar tipos de material similares a temperaturas de los elementos de hasta 1900°C en atmósfera oxidante. El documento GB 924 497 describe un elemento de este tipo que consiste en una fase siliciuro de acuerdo con la fórmula $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

10 Lo que hace posible esta elevada temperatura de trabajo para estos materiales es, además del alto punto de fusión del material (superior a 2000°C), la capa de óxido de SiO_2 que se formará y que rápidamente pasiva al material básico protegiéndole frente a la oxidación acelerada y que, gracias a esto, hace posible que el elemento de calentamiento tenga una larga vida útil. Esta capa exterior proporciona una protección duradera en varias atmósferas de horno y de tratamiento térmico, tales como aire, oxígeno, gas nitrógeno/hidrógeno, amoníaco disociado, y otras. Las condiciones que a menudo limitan el uso en estas atmósferas son aquellas en las que una alta temperatura del elemento coincide a la vez con un potencial de oxígeno demasiado bajo, de forma alternativa con un punto de rocío demasiado bajo, en la atmósfera. Lo que sucede si se superan las proporciones críticas entre punto de rocío – temperatura del elemento es que la capa de SiO_2 se vuelve inestable y, debido a ello, después de 15 un cierto periodo de tiempo dicha capa ya no proporciona ninguna protección al material base. Por ejemplo en gas hidrógeno esto sucede a una temperatura del elemento de 1300°C cuando el punto de rocío es menor que aproximadamente -30°C. Para hacer que la capa de SiO_2 permanezca estable a una temperatura del elemento de 1450°C, es necesario un punto de rocío superior a +20°C, es decir, un gas hidrógeno que contenga más del 2,3 por ciento en volumen. Las propiedades de estabilidad de la capa de SiO_2 constituyen una restricción para el uso del elemento en ciertas conexiones.

20 Un ejemplo de aplicación en el que se manifiesta esta limitación es en la sinterización de polvo metálico para producir acero inoxidable. Los componentes del acero inoxidable de grado AISI316L se producen sobre todo mediante compresión de polvo o, de forma alternativa, mediante moldeo por inyección de polvo metálico. A menudo, después de la evaporación del agente ligante a una baja temperatura, es necesaria una sinterización final en el rango de temperatura entre 1300-1360°C en atmósfera reductora. El gas reductor puede ser gas hidrógeno puro con un punto de rocío de -40°C a -60°C, valores que corresponden aproximadamente a 0,01 y 0,001 por ciento en volumen de agua, respectivamente. Es necesario obtener el bajo punto de rocío para reducir los óxidos metálicos durante el proceso de sinterización y para, de ese modo, producir un material con alta densidad y buenas propiedades mecánicas. En este ejemplo de aplicación debería ser necesaria una temperatura de elemento de entre 30 1400 y 1550°C, dependiendo de la forma del elemento y del diseño del horno. Por consiguiente, bajo esas condiciones la capa de SiO_2 no es estable sobre elementos de calentamiento basados en MoSi_2 .

35 Los elementos de calentamiento que se utilizan en la actualidad en muchos hornos para sinterización de polvo metálico en el rango de temperatura por encima de 1250-1300°C se fabrican, sobre todo, de molibdeno, pero también de tungsteno. Una limitación de este material es, además de su coste total relativamente alto en hornos, la necesidad de mantener a los elementos en todas las circunstancias por encima de 400°C en una atmósfera pobre en oxígeno para evitar que se produzca esa oxidación perjudicial del metal de molibdeno puro. Por ejemplo, esos elementos pueden resultar dañados como consecuencia de fugas en los hornos u otras averías.

40 Los materiales alternativos que existen para el calentamiento por resistencia eléctrica en estas condiciones son aleaciones y compuestos intermetálicos como FeCrAl , NiCr y MoSi_2 (por ejemplo, Kanthal Super como se mencionó anteriormente). Las limitaciones del material MoSi_2 se describieron anteriormente. Cuando se usan en aire, FeCrAl y NiCr forman óxidos de Al_2O_3 y Cr_2O_3 , respectivamente, sobre la superficie. En atmósfera reductora, como gas hidrógeno seco, el rango de temperatura de uso está limitado a aproximadamente 1400°C para FeCrAl y a 1250°C para, por ejemplo, NiCr de la marca registrada Nicrothal 80, respectivamente. En el caso de las aleaciones de NiCr el Cr_2O_3 no es estable por encima de esta temperatura. En el caso de FeCrAl la capa de Al_2O_3 ciertamente 45 permanece estable, pero la vida útil del material a esta temperatura está limitada por la cercana temperatura de fusión de aproximadamente 1500°C. De esta manera, si se debiera usar el FeCrAl para la sinterización de acero 316L, las necesidades de altas temperaturas de los elementos conducirán a vidas útiles muy limitadas.

50 Sería deseable utilizar un material que combinase la posibilidad de formar alúmina sobre la superficie con una temperatura de fusión considerablemente mayor que 1500°C y que, de ese modo, si fuera necesario, se podría usar de forma alternativa en atmósfera reductora y en atmósfera oxidante. Además, se podrían eliminar entonces las desventajas de los elementos de molibdeno, dado que los elementos no se tienen que utilizar siempre en una atmósfera pobre en oxígeno.

- 5 Se ha mostrado sorprendentemente que, al alear MoSi_2 con W y Al en una cantidad suficiente y también con una fase de alúmina, se obtiene una fase de siliciuro de alúmina tungsteno molibdeno, $\text{Mo}_{1-y}\text{W}_y(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, la cual es estable en gas hidrógeno seco a altas temperaturas. El Al_2O_3 formado sobre la superficie del elemento es estable en entornos reductores mientras que SiO_2 no lo es, de tal manera que un elemento fabricado de este material no muestra corrosión a altas temperaturas, lo que el material del documento GB 924 497 haría en entornos reductores.
- 10 El documento GB 924 497 describe un elemento de resistencia que se puede trabajar en atmósfera oxidante, lo que va en contra de la presente invención, lo que también significa que un objetivo es prevenir que los átomos de aluminio reaccionen con la sílice de los medios ligantes de este material mientras se forma óxido de aluminio y silicio. La alúmina es, en el elemento de ese documento, usada únicamente para medios ligantes y, en consecuencia, distribuido dentro de la mayor parte del material que no proporciona protección contra la corrosión.
- 15 Con esto, y debería corresponder a un valor numérico en el rango de 0-0,4, preferiblemente de 0,5-0,20. La sustitución de Mo con W puede hacerse con estructura cristalina mantenida, C11, y de este modo incrementar la temperatura de funcionamiento del elemento de calentamiento con la composición $\text{Mo}_{1-y}\text{W}_y\text{Si}_2$. Esto se aplica, por ejemplo, para elementos de calentamiento con la marca comercial Kantahl Super 1900, que en semejanza con Kanthal Super 1800 forma SiO_2 sobre la superficie. Se formará un análogo de la fase C-40 incluso aleando aluminio en la sustitución de molibdeno con tungsteno de acuerdo con $\text{Mo}_{1-y}\text{W}_y\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x$. Las fases restantes, que se pueden formar a valores de x altos en el sistema Mo-Si-Al son, por ejemplo, aluminuros de molibdeno, que aparecen en el diagrama de fase de la Figura 1, válido a 1823 K.
- 20 Con trabajo experimental en conexión con la presente invención se demostró apropiado, que la fase de siliciuro esté comprendida entre 65 y 95 por ciento en peso del peso total del elemento de resistencia, preferiblemente entre 75 y 85 por ciento en peso.
- Como se ha mencionado anteriormente, además de la fase de siliciuro, el elemento de resistencia también contiene alúmina.
- El complemento puede consistir en SiO_2 , de forma apropiada entre 0 y 1 por ciento en peso.
- 25 La invención anteriormente descrita se podría utilizar también en otras aplicaciones de sinterización, en las que sea necesario un bajo potencial de oxígeno o, de forma alternativa, un bajo punto de rocío. Esto sucede, a veces, en la sinterización de aleación pesada de polvo de tungsteno, ciertos tipos de aleaciones de titanio y compuestos intermetálicos, y también de aceros poco aleados. Por ejemplo, la aleación pesada W-Cu se ha sinterizado en hidrógeno a 1400°C con un punto de rocío de -36°C.
- 30 Se espera que la alúmina formada, antes mencionada, sea estable hasta una temperatura de aproximadamente 1595°C, que es la temperatura eutéctica en el sistema $\text{SiO}_2\text{-3Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ (mullita). Se espera que este óxido tenga propiedades frente a corrosión diferentes a las de la alúmina pura. De ese modo, hasta al menos la temperatura del elemento de aproximadamente 1595°C, este material podría constituir una alternativa general a los elementos de calentamiento de tipo molibdeno.
- 35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de un elemento de resistencia eléctrica para sinterización de polvo metálico en particular, en hornos de sinterización de bajo potencial de oxígeno o atmósferas de bajo punto de rocío, en el que dicho elemento de resistencia eléctrica consiste principalmente en una fase de siliciuro y en el que Mo está parcialmente sustituido con W para formar una fase siliciuro de acuerdo con la fórmula $Mo_{1-y}W_y(Si_{1-x}Al_x)_2$, formando dicha fase alúmina sobre la superficie del elemento y en el x están comprendido entre 0,10 y 0,60, y está comprendido entre 0 y 0,40; y la fase de siliciuro está comprendido entre 65 y 95 por ciento en peso del peso total del elemento de resistencia, por lo que el elemento contiene además de la fase mencionada, de 0 a 40 por ciento en volumen de Al_2O_3 .
- 10 2. Utilización de un elemento de resistencia eléctrica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que x está comprendido entre 0,20 y 0,55.
3. Utilización de un elemento de resistencia eléctrica de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que y está comprendido entre 0,05 y 0,20.
4. Utilización de un elemento de resistencia eléctrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fase de siliciuro está comprendida entre 75 y 85 por ciento en peso.
- 15 5. Utilización de un elemento de resistencia eléctrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el elemento contiene además de la fase mencionada, de 10 a 20 por ciento por volumen de Al_2O_3 .
6. Utilización de un elemento de resistencia eléctrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el elemento contiene un complemento de SiO_2 además de la fase de siliciuro mencionada y de la Al_2O_3 deseada.
- 20 7. Utilización de un elemento de resistencia eléctrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la sinterización de un polvo metálico que es del tipo de aleaciones basadas en hierro.
8. Utilización de un elemento de resistencia eléctrica de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que la aleación es un acero inoxidable.
- 25 9. Utilización de un elemento de resistencia eléctrica de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que la designación de la aleación es AISI316L.
10. Utilización de un elemento de resistencia eléctrica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores para otras aplicaciones de sinterización en las que sea necesario un bajo potencial de oxígeno o un bajo punto de rocío.
- 30 11. Método para sinterizar un polvo metálico como en la reivindicación 1, por el cual cuando una fuente de calor es un elemento de calentamiento, dicho elemento de resistencia eléctrica consiste principalmente en una fase de siliciuro y en el que Mo está parcialmente sustituido por W para formar una fase de siliciuro de acuerdo con la fórmula $Mo_{1-y}W_y(Si_{1-x}Al_x)_2$, formando dicha fase alúmina sobre la superficie del elemento y en el x están comprendido entre 0,10 y 0,60, y está comprendido entre 0 y 0,40; y la fase de siliciuro está comprendido entre 65 y 95 por ciento en peso del peso total del elemento de resistencia y dicho elemento contiene además de la fase mencionada, de 0 a 40 por ciento en volumen de Al_2O_3 .
- 35 12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que x corresponde a un valor entre 0,20 y 0,55.
13. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11-12, caracterizado por que el elemento de calentamiento contiene además de la fase de siliciuro, incluso Al_2O_3 en una cantidad entre 10 y 20 por ciento en volumen.
- 40 14. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11-13, caracterizado por que se aplica a la sinterización de polvo basado en hierro, preferiblemente acero inoxidable.
15. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11-13, caracterizado por que se aplica a aplicaciones de sinterización en las que sea necesario un bajo potencial de oxígeno o un bajo punto de rocío.

45

FIG. 1

