(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 613 643**

(51) Int. Cl.:

C22C 29/00	(2006.01)
C22C 29/08	(2006.01)
C22C 1/05	(2006.01)
B01F 3/18	(2006.01)
B01F 11/02	(2006.01)
B22F 1/00	(2006.01)
B22F 9/02	(2006.01)
B22F 9/06	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2012** **PCT/EP2012/070557**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013** **WO2013057136**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2012** **E 12772790 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017** **EP 2768995**

(54) Título: **Método para producir un polvo de carburo cementado o de metal cerámico usando un mezclador acústico resonante**

(30) Prioridad:

17.10.2011 EP 11185483
04.04.2012 EP 12163181

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MADERUD, CARL-JOHANS;
FLYGARE, TOMMY;
CARPENTER, MICHAEL y
SMITH, JANE

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 613 643 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 para producir un polvo de carburo cementado o de metal cerámico usando un mezclador acústico resonante

La presente memoria se refiere a un método para producir una pieza de carburo cementado o de metal cerámico en el que los constituyentes en polvo se someten a una operación de mezcla sin molienda mediante el uso de un mezclador acústico.

Antecedentes

Los polvos de carburo cementado y de metal cerámico que se utilizan para producir piezas sinterizadas para, por ejemplo, herramientas de corte para mecanizado de metales, piezas de desgaste, en aplicaciones de minería, etc. se producen generalmente al formar primero una suspensión moliendo los constituyentes en polvo junto con polvos ligantes metálicos, ligante orgánico (por ejemplo, polietilenglicol) y un líquido de molienda en un molino de bolas o un molino de atrición durante varias horas. A continuación, la suspensión se somete generalmente a una operación de deshidratación por aspersión para formar los polvos de carburo cementado o de metal cerámico granulados que pueden utilizarse para prensar piezas no sinterizadas que se sinterizan posteriormente.

El objetivo principal de la operación de molienda es obtener una buena distribución de la fase ligante y una buena humectabilidad entre los granos duros constituyentes y el polvo de fase ligante, y en algunos casos desaglomerar cristales de WC. Una buena distribución de la fase ligante y una buena humectabilidad son esenciales para obtener materiales de carburo cementado y metal cerámico de alta calidad. Si la distribución de fase o humectabilidad no es buena, se formarán poros y grietas en la pieza sinterizada final que son perjudiciales para el material. Sin embargo, obtener una buena distribución de fase ligante y humectabilidad es muy difícil para estos tipos de materiales y requiere una entrada de energía elevada, es decir, tiempos de molienda bastante extensos, generalmente de 10 a 40 horas, dependiendo del tipo de molino utilizado y/o el grado de corte producido. Para conseguir calidades de tamaño de grano más bastas el tiempo de molienda es relativamente bajo para minimizar la rotura de cristales de WC al mismo tiempo que se intenta asegurar una buena distribución de ligante.

Los molinos de bolas y los molinos de atrición proporcionan ambos una buena mezcla, homogénea, de los constituyentes en polvo, los polvos metálicos ligantes y el ligante orgánico. Estos procesos proporcionan una gran entrada de energía que puede superar la fricción estática y las fuerzas ligantes necesarias para obtener una buena distribución de la fase ligante y una buena humectabilidad. Sin embargo, en dichos molinos los polvos se someterán a una operación de molienda. Por consiguiente, los polvos, tanto los polvos constituyentes duros como los polvos metálicos ligantes, se triturarán parcialmente y formarán una fracción fina. Esta fracción fina puede provocar un crecimiento de grano no controlado durante la sinterización posterior. Por consiguiente, la materia prima de tamaño reducido puede destruirse por medio de la molienda.

Es difícil producir microestructuras con tamaño de grano reducido con buen control ya que la molienda produce una fracción fina que contribuye a un crecimiento de grano no controlado durante la sinterización.

Se han hecho diversos intentos para resolver este problema. Un método diseñado para obtener un polvo que comprende WC de granos gruesos con una buena distribución de fase ligante es depositar una sal, por ejemplo, acetato de cobalto, sobre las partículas de WC, después someter los granos de WC recubiertos a una temperatura elevada reduciendo así el acetato de cobalto a cobalto. Al seguir este método antes de la molienda, se puede obtener una buena distribución del cobalto en un tiempo de trituración reducido. Estos tipos de procesos son bastante complicados y requieren mucho tiempo. Un ejemplo de este tipo de proceso se describe en la patente europea EP752921B1. Tales métodos son bastante complicados y costosos y además todavía requieren una etapa de molienda.

También se han evaluado otros tipos de métodos de mezcla sin molienda para evitar la trituración de los polvos y mantener así las propiedades tales y como el tamaño de grano de las materias primas.

El documento WO 02/06545 A2, EP 1 231 288 A1 y CN 10102971 A describe métodos para preparar materiales duros tales como carburos, incluyendo los métodos mezcla ultrasónica.

La patente europea EP 1 900 421 A1 describe un proceso en el que la suspensión se homogeniza en un mezclador que comprende un rotor, un dispositivo dispersor y medios para hacer circular la suspensión. El dispositivo dispersor contiene piezas móviles.

El polvo de WC convencional fabricado usado para el carburo cementado se caracteriza por estar bastante aglomerado y con diferentes formas e intervalos de grano. La no uniformidad del polvo de WC es resultado de la heterogeneidad del polvo de W producido por reducción y este puede mezclarse aún más durante la etapa de carburación posterior. Además, durante la sinterización cualquier aglomerado de WC puede formar granos de carburo sinterizado más grandes y contener una frecuencia aumentada de enlaces sigma2, es decir, granos de carburo juntos sin capa de cobalto.

La materia prima de WC de un único cristal que tiene una morfología angular o esférica y distribución estrecha, se

fabrica normalmente siendo carburado a elevada temperatura y después de que el metal W se haya desaglomerado.

La materia prima de WC de un único cristal que tiene una morfología angular o esférica y distribución estrecha, se utiliza comúnmente en aplicaciones que requieren una relación tenacidad: dureza superior, por ejemplo, aplicaciones de minería. En tales aplicaciones es importante que la distribución estrecha de tamaño de grano y la morfología se conserven tanto como sea posible.

Para minimizar el tiempo de molienda, la etapa de molienda se ha combinado con otros métodos para obtener una buena mezcla entre WC y cobalto.

Un objeto de la presente invención es obtener una combinación de polvos homogénea sin molienda para formar una pieza de carburo cementado o de metal cerámico.

Otro objeto de la presente invención es obtener una combinación de polvos en la que se pueda mantener la distribución de tamaño de grano de las materias primas y aún así obtener una combinación de polvos homogénea.

Otro objeto de la presente invención es obtener una combinación de polvos mediante el uso de un proceso de mezcla que no contenga ninguna pieza móvil y que se someta a un desgaste mínimo.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un método que hace posible mantener el tamaño de grano, la distribución y la morfología del grano del material sinterizado, consiguiendo al mismo tiempo una buena mezcla.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra la distribución del tamaño de grano de la Invención 4 y la Comparación 4 de los Ejemplos 5 y 7.

La Fig. 2 muestra un histograma que muestra la distribución del tamaño de grano comprando la Invención 5 y la Comparación 3 de los Ejemplos 5 y 6.

La Fig 3 muestra una micrografía LOM de la Invención 4 del Ejemplo 5.

La Fig 4 muestra una micrografía LOM de la Comparación 4 del Ejemplo 7.

Descripción detallada de la presente invención

La presente invención se define en la reivindicación 1. En más detalle, la presente invención se refiere a un método para producir una pieza de carburo cementado o de metal cerámico, que comprende las etapas de formar primero una mezcla en polvo que comprende polvos que forman constituyentes duros y ligante metálico. La mezcla en polvo se somete a continuación a una operación de mezcla usando un mezclador sin contacto en el que se utilizan ondas acústicas que logran condiciones de resonancia para formar una combinación de polvos mezclada. Dichos tipos de mezcladores se denominan comúnmente mezcladores acústicos resonantes. La combinación de polvo mezclada se somete a continuación a una operación de conformado y sinterizado.

La mezcla de los polvos de materia prima se realiza adecuadamente usando un mezclador sin contacto en donde las ondas acústicas logran condiciones de resonancia, preferiblemente en un aparato mezclador acústico resonante. Los mezcladores acústicos son conocidos en la técnica, véase, por ejemplo, la publicación WO2008/088321 y la patente estadounidense US 7.188.993. Dichos mezcladores utilizan energía acústica de alta intensidad y baja frecuencia para mezclar. Han exhibido buenos resultados al mezclar compuestos orgánicos frágiles y se han utilizado para mezclar también otros tipos de materiales. Los mezcladores acústicos son mezcladores sin contacto, es decir, no contienen ningún medio mecánico para mezclar como piezas de molienda, agitadores, placas deflectoras o propulsores. En cambio, la mezcla se lleva a cabo creando zonas de mircomezcla a lo largo de todo el recipiente de mezcla mediante resonancia mecánica aplicada sobre los materiales que se mezclarán a través de la propagación de una onda de presión acústica en el recipiente de mezcla. Una resonancia mecánica también llamada vibración natural o auto-oscilación es un fenómeno general de un sistema de vibración donde la amplitud de la vibración se amplifica significativamente a una frecuencia de resonancia. A la frecuencia de resonancia incluso una fuerza impulsora débil aplicada al sistema puede proporcionar una gran amplitud, y por lo tanto una eficacia de mezcla elevada del sistema.

Una ventaja del método según la presente invención es el tratamiento corto (tiempo de mezcla) para conseguir homogeneidad de la mezcla y que no se induce o se induce muy poco daño mecánico, fractura o tensiones en los cristales de WC. Además, la utilización de este proceso en el Sistema proporciona la ventaja de que el consumo de energía es bajo. Así, no se produce cambio en el tamaño o distribución de grano de los polvos duros constituyentes por el proceso de mezcla acústica.

En una realización de la presente invención, las vibraciones sin vibraciones acústicas, Las ondas acústicas se utilizan para poner el sistema en condición resonante, Las frecuencias acústicas se consideran que están en el intervalo de 20-20000 Hz, mientras que las frecuencias de ultrasonidos están normalmente por encima de 20000 Hz. En la presente invención las vibraciones tienen una frecuencia de 20-80 Hz, preferiblemente 50-70 Hz.

En una realización de la presente invención, las vibraciones tienen una aceleración (algunas veces llamada energía) de 10-100 G, preferiblemente 30-50 G, lo más preferiblemente 40 G, donde 1G=9,81m/s^2.

En el método según la presente invención el uno o más polvos que forman el constituyente duro se selecciona de boruros, carburos, nitruros o carbonitruros de metales de los grupos 4, 5y 6 de la tabla periódica, preferiblemente wolframio, titanio, tantalio, niobio, cromo y vanadio. El tamaño de grano de los polvos que forman los constituyentes duros depende de la aplicación de la aleación y preferiblemente es de 0,2 a 30 µm. Si no se indica lo contrario, todas las cantidades proporcionadas en la presente en %p son el %p del peso seco total de los constituyentes en polvo secos.

Los polvos metálicos ligantes pueden estar en un polvo de un ligante metálico simple o en una combinación de polvos de dos o más metales, o en un polvo de una aleación de dos o más metales. Los ligantes metálicos se seleccionan de Cr, Mo, Fe, Co o Ni, preferiblemente de Co, Cr o Ni. El tamaño de grano de los polvos metálicos ligantes adicionados es adecuadamente entre 0,5 y 3 µm, preferiblemente entre 0,5 y 1,5 µm.

Cuando el método según la presente invención se refiere a producir una pieza de carburo cementado, significa en la presente que el carburo cementado está basado en WC-Co, que contiene también, además de WC y Co, adiciones tales y como inhibidores de crecimiento de grano, carburos cúbicos, etc. utilizados comúnmente en la técnica para la producción de carburos cementados.

En una realización de la presente invención, se produce una pieza de carburo cementado con constituyentes duros que comprenden adecuadamente WC con un tamaño de grano entre 0,5 y 2 µm, preferiblemente entre 0,5 y 0,9 µm. El contenido de metal ligante es adecuadamente entre 3 y 17 %p, preferiblemente 5 a 15 %p del peso seco total de los constituyentes en polvo secos. Los carburos cementados producidos con estos polvos se utilizan comúnmente en herramientas de corte tales y como injertos, barrenas, fresas, etc.

En una realización de la presente invención, se produce una pieza de carburo cementado con constituyentes duros que comprenden adecuadamente WC que tiene un tamaño de grano entre 1 y 8 µm, preferiblemente entre 1,5 y 4 µm. El contenido de metal ligante es adecuadamente entre 3 y 30 %p, preferiblemente 5 a 20 %p del peso seco total de los constituyentes en polvo secos. Los carburos cementados producidos con estos polvos se utilizan comúnmente en herramientas para formar herramientas y piezas de desgaste, por ejemplo, teclas para barrenas de perforación, minería o fresado de asfalto, rodillos para laminado en caliente, piezas de aplicaciones de minería, trefilado, etc.

En una realización de la presente invención, se produce una pieza de carburo cementado con constituyentes duros que comprenden adecuadamente WC que tiene un tamaño de grano entre 4 y 25 µm, preferiblemente entre 4,5 y 20 µm. El contenido de metal ligante es adecuadamente entre 3 y 30 %p, preferiblemente 6 a 30 %p del peso seco total de los constituyentes en polvo secos. Los carburos cementados producidos con estos polvos se utilizan comúnmente en teclas para barrenas de perforación, minería o fresado de asfalto, rodillos para laminado en caliente.

En una realización de la presente invención, se obtiene una pieza de carburo cementado donde la materia prima de WC tiene adecuadamente un único cristal de WC que tiene una morfología esférica o angular. Estos tipos de WC se fabrican típicamente carburizando a elevada temperatura y posteriormente siendo desaglomerado. La determinación actual de la forma del cristal de WC, es decir, esférica o angular, se realiza normalmente primero eligiendo la materia prima correcta, es decir, un polvo de WC obtenido por desaglomerización de polvo metálico de wolframio esférico o angular seguido de carburización a elevada temperatura para mantener la forma redondeada de la partícula y mantener una naturaleza mono cristalina en el polvo de carburo de wolframio. La materia prima de WC se examina normalmente en un microscopio Electrónico de Barrido para determinar si el polvo es de cristal único o aglomerado y que morfología o forma tienen los granos. La forma después es confirmada mediante medidas después de la sinterización.

La materia prima de WC esférica o angular tiene adecuadamente un tamaño de grano medio (FSSS) de desde entre 0,2 a 30 µm, preferiblemente 1 a 8 µm, más preferiblemente 2 a 4 µm y lo más preferiblemente de 2,5 a 3,0 µm. La cantidad de WC esférico o angular añadido está adecuadamente entre 70 y 97 % en peso, preferiblemente entre 83 y 97 % en peso, más preferiblemente entre 85 y 95 % en peso. La cantidad de fase ligante está adecuadamente entre 3 y 30 % en peso, preferiblemente entre 3 y 17% en peso, más preferiblemente entre 5 y 15% en peso.

El carburo cementado obtenido de la materia prima de WC esférico o angular puede comprender también cantidades más pequeñas de otros constituyentes duros como se ha listado anteriormente. El tamaño de grano de los constituyentes duros puede tener un tamaño medio de por debajo de 1 µm y hasta 8 µm, dependiendo de la calidad de la aplicación.

Por esférico en la presente memoria se quiere decir granos que tienen una forma "redonda", no la definición matemática exacta de esférico.

WC 'esférico' en la presente memoria se refiere a la morfología del grano medida después de la sinterización. Esto puede analizarse usando una micrografía de un gran número de granos y midiendo la relación entre el diámetro del círculo más grande que se puede inscribir dentro de la dimensión del grano, d1, y el diámetro para el círculo más

pequeño que se ajusta dentro de la dimensión del grano, d2. A continuación se determina la relación Riley (ψ) mediante la ecuación:

$$\psi = \sqrt{\frac{d1}{d2}}$$

Una esfera tiene la relación Riley de 1 mientras que los granos "redondeados" se consideran en la técnica que tiene una relación por debajo de 1.3.

En una realización de la presente invención, los granos de WC son esféricos después de la sinterización y tienen adecuadamente una relación de Riley de por debajo de 1,5, preferiblemente entre 1,2 y 1,5.

Por WC angular se quiere decir en la presente memoria que el WC tiene la forma de prismas trigonales truncados. Los granos de WC angulares tienen adecuadamente una relación Riley de por encima de 1,5.

En otra realización de la presente invención, el método se refiere a producir una pieza de metal cerámico. En la presente, pieza de metal cerámico significa que los constituyentes duros comprenden grandes cantidades de TiCN o TiC. Los metales cerámicos comprenden constituyentes duros de carbonitruro o carburo embebidos en una fase ligante metálica. Además de titanio, también se agregan elementos del grupo VIa, tales y como Mo, W y algunas veces Cr, para facilitar la humectación entre el ligante y los constituyentes duros y para reforzar el ligante por medio de endurecimiento de la solución. También se pueden agregar elementos del grupo IVa o Va, es decir, Zr, Hf, V, Nb y Ta, a las aleaciones disponibles en el mercado actualmente. Todos estos elementos adicionales se agregan generalmente como carburos, nitruros o carbonitruros. El tamaño de grano de los polvos que forman los constituyentes duros es generalmente <2 μm.

Además, se agrega opcionalmente un ligante orgánico a la combinación de polvo o a la suspensión a efectos de facilitar la granulación durante la operación de deshidratación por aspersión posterior y también para que funcione como agente de prensado para cualquiera de las operaciones de prensado y sinterización posteriores. El ligante orgánico puede ser cualquier ligante utilizado comúnmente en la técnica. El ligante orgánico puede ser, por ejemplo, parafina, polietilenglicol (PEG), ácidos grasos de cadena larga, etc. La cantidad de ligante orgánico es adecuadamente entre 15 y 25 %vol basada en el volumen de polvo seco total, la cantidad de ligante orgánico no se incluye en el volumen de polvo seco total.

En una realización de la presente invención, la mezcla se realiza sin ningún líquido de mezcla, es decir, mezcla seca. En una realización el ligante orgánico se puede añadir a continuación en un disolvente, preferiblemente etanol o una mezcla de etanol, para formar una suspensión después de la mezcla pero antes del secado.

En otra realización de la presente invención, se añade un líquido de mezcla para formar una suspensión antes de la operación de mezcla. Se puede utilizar cualquier líquido utilizado comúnmente como líquido de molienda en la fabricación convencional de carburo cementado. El líquido de molienda es preferiblemente agua, alcohol o un disolvente orgánico, más preferiblemente agua o una mezcla de agua y alcohol y más preferiblemente aún una mezcla de agua y etanol. Las propiedades de la suspensión dependen de la cantidad de líquido de trituración agregado. Dado que la deshidratación de la suspensión requiere energía, se debe minimizar la cantidad de líquido a efectos de mantener bajos los costes. Sin embargo, se debe agregar suficiente líquido para lograr una suspensión que se pueda bombear y evitar la obstrucción del sistema.

Además, se pueden agregar otros componentes conocidos en la técnica a la suspensión, por ejemplo, agentes de dispersión, reguladores de pH, etc.

La deshidratación de la suspensión se lleva a cabo preferiblemente de acuerdo con técnicas conocidas, en especial, deshidratación por aspersión. La suspensión que contiene los materiales en polvo mezclados con el líquido orgánico y posiblemente el ligante orgánico se pulveriza a través de una boquilla adecuada en la torre de deshidratación en la que las gotas pequeñas se secan de forma instantánea mediante una corriente de gas caliente, por ejemplo, una corriente de nitrógeno, para formar gránulos aglomerados. La formación de gránulos es necesaria, en especial, para la alimentación automática en las herramientas de compactación que se utilizan en la etapa posterior. Para experimentos a escala menor, también se pueden utilizar otros métodos de deshidratación, tales y como, deshidratación sobre bateas en horno.

A continuación, se forman las piezas no sinterizadas con los polvos/gránulos deshidratados. Se puede utilizar cualquier tipo de operación para dar forma conocida en la técnica, por ejemplo, moldeado por inyección, extrusión, prensado uniaxial, prensado multiaxial, etc. Si se utiliza moldeado por inyección o extrusión, también se agregan ligantes orgánicos adicionales a la mezcla de polvos.

Las piezas no sinterizadas formadas con los polvos/gránulos producidos según la presente invención, posteriormente se sinterizan de acuerdo con cualquier método de sinterización convencional, por ejemplo, vacuosinterización, sinterización-HIP, sinterización por plasma, etc. La técnica de sinterización utilizada para cada

composición de suspensión específica es preferiblemente la técnica que se habría utilizado para dicha composición de suspensión si se hubiera producido de acuerdo con los métodos convencionales, es decir, en molino de bolas o molino de atrición.

En una realización de la presente invención, la sinterización se realiza mediante sinterización a presión gaseosa (GPS). Adecuadamente, la temperatura de sinterización está entre 1350 y 1500°C, preferiblemente entre 1400 y 1450 °C. El gas es preferiblemente de naturaleza inerte, por ejemplo argón. La sinterización tiene lugar normalmente a una presión de entre 20 bar y 1000 bar, preferiblemente entre 20 bar y 100.

En otra realización de la presente invención, la sinterización se realiza mediante sinterización a vacío. Adecuadamente la temperatura de sinterización está entre 1350 y 1500 °C, preferiblemente entre 1400 y 1450°C.

La presente invención también se refiere a un carburo cementado obtenido según el método anterior.

Las aplicaciones adecuadas para carburos los cementados obtenidos según el método anterior incluyen piezas de desgaste que requieren una combinación de propiedades de buena dureza (resistencia al desgaste) y tenacidad.

El carburo cementado fabricado según lo anterior, se puede usar en cualquier aplicación donde el carburo cementado se usa habitualmente. En una realización, el carburo cementado se usa en aplicaciones de aceite y de gas tales como insertos de brocas de minería.

Ejemplo 1

Se prepararon diferentes suspensiones de carburo cementado combinando polvos de constituyentes duros tales y como WC y Cr3C2, Co y PEG con un líquido con una relación etanol/agua de 90/10 en peso. El tamaño de grano de WC y el tamaño de grano de Co proporcionados es el tamaño de grano Fisher (FSSS). La composición de los constituyentes secos de las suspensiones y las propiedades de la materia prima se muestran en la Tabla 1. La cantidad de Co, WC y Cr_3C_2 proporcionada en %p se basa en los constituyentes en polvo secos totales en la suspensión. La cantidad de PEG se basa en los constituyentes en polvo secos totales de la suspensión, en donde la cantidad de PEG no se incluye en los constituyentes en polvo secos de la suspensión.

Tabla 1

Suspensión	Co (%p)	Co (µm)	Cr_3C_2 (%p)	WC (µm)	%p de PEG
Composición 1	10,0	0,5	0,5	0,8	2
Composición 2a	6,0	0,5	-	2,5	2
Composición 2b	6,0	0,5	-	5	2
Composición 3a	6,3	0,9	-	5	2
Composición 3b	6,0*	0,9	-	5*	2

* Aproximadamente 2 %p del cobalto se origina del polvo de WC que ha sido recubierto con Co mediante la técnica sol-gel tal y como se describe en la patente europea EP752921B1.

Ejemplo 2

La suspensión con Composición 1 del Ejemplo 1 después se sometió a una operación de mezcla utilizando un mezclador Resodyn Acoustic Mixer (LabRAM) según la invención o un agitador de pintura convencional (Natalie de Lux), a continuación las suspensiones se secaron sobre bateas en horno a 90°C. Las condiciones de mezcla se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Polvos	Composición	Mezclador	Tiempo de mezcla (s)	Energía (G)
Invención 1	Composición 1	RAM	300	95
Comparación 1	Composición 1	Natalie	300	N/A

Después, los polvos se sometieron primero a una operación de prensado uniaxial para formar una pieza no sinterizada que posteriormente se sometió a una operación de sinterización-HIP a una temperatura de sinterización de 1.410°C.

Las propiedades del material sinterizado producido con los polvos se muestran en la Tabla 3. Como comparación adicional se incluye una suspensión como Referencia 1 con Composición 1 producida según técnicas convencionales. La muestra de Referencia 1 se produjo primero al producir una suspensión por medio de molino de bolas durante 56 horas y después someterla a una operación de deshidratación por aspersión. A continuación, el polvo se prensó y sinterizó del mismo modo que para las otras muestras. La molienda con bolas no afectó el tamaño de grano promedio para el WC de granos finos. Cuando se proporcionan dos valores, los mismos representan mediciones hechas en dos piezas diferentes del mismo lote de sinterización.

Tabla 3

Polvos	Densidad (g/cm^3)	Com	Hc (kA/m)	Porosidad	HV3
Invención 1	14,47/14,46	8,06/8,03	18,76/18,77	A00, B00, C00	1.676/1.706
Comparación 1	14,11/14,32	8,30/7,69	18,97/18,50	A00, B00, C00 concentraciones de Co	1.643/1.701
Referencia 1	14,48	8,5	20,4	A00, B00, C00	1.650

Tal y como puede observarse en la Tabla 3, el carburo cementado producido según la invención obtiene aproximadamente las mismas propiedades que las muestras de la Comparación 1 y la Referencia 1.

Ejemplo 3

La suspensión con Composición 2a del Ejemplo 1 se sometió a una operación de mezcla utilizando un mezclador Resodyn Acoustic Mixer (LabRAM) o un agitador de pintura convencional (Natalie de Lux); a continuación las suspensiones se secaron sobre bateas en horno a 90°C. Las condiciones de mezcla se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Polvos	Composición	Mezclador	Tiempo de mezcla (s)	Energía (G)
Invención 2	Composición 2a	RAM	300	95
Comparación 2	Composición 2a	Natalie	300	N/A

A continuación, los polvos se prensaron y sinterizaron del mismo modo que para las muestras en el Ejemplo 2.

Las propiedades del material sinterizado producido con los polvos se muestran en la Tabla 5. Como comparación se incluye una suspensión como Referencia 2 con Composición 2b. La muestra de Referencia 2 se produjo con la Composición 2b de acuerdo con técnicas convencionales, es decir, se molió con bolas durante 20 horas y después se sometió a una operación de deshidratación por aspersión.

A continuación, el polvo se prensó y sinterizó del mismo modo que para las otras muestras. El tamaño de grano de WC antes de la etapa de molienda con bolas es de 5 µm. Después el tamaño de grano de WC se reduce drásticamente por medio de la operación de molienda. Después de la etapa de sinterización el tamaño de grano de WC es de aproximadamente 2,7 µm. Todos los valores proporcionados en la presente memoria del tamaño de grano de WC medido en el material sinterizado se estimaron a partir del valor de Hc.

Tabla 5

Polvos	Densidad (g/cm^2)	Com	Hc (kA/m)	porosidad	HV3
Invención 2	15,00/14,98	5,30/5,36	9,90/9,81	A00, B00, C00	1.408/1.536
Comparación 2	14,79/14,77	5,36/5,34	9,76/9,77	A00, B00, C00 concentraciones de Co	1.419/1.502
Referencia 2	14,95	5,7	11,7	N/A	1.430

Tal y como puede observarse en la Tabla 5, el carburo cementado producido según la invención obtiene aproximadamente las mismas propiedades que las muestras de la Comparación 2 y la Referencia 2. Además, para la Invención 2, la distribución de tamaño de grano de WC reducida de la materia prima WC se mantiene en la

estructura sinterizada. Esto puede observarse en la Fig. 1 que muestra una imagen de SEM (Microscopio electrónico de exploración) de la Invención 1. La Figura 2 muestra una imagen de LOM (Microscopio óptico) de la muestra de la Referencia 2 que ha sido claramente afectada por la molienda, esto puede observarse por la presencia de varios granos más grandes originados por el crecimiento de grano de la fracción fina de los granos de WC.

Ejemplo 4

La suspensión con composición 3a del Ejemplo 1 se sometió a una operación de mezcla utilizando un mezclador Resodyn Acoustic Mixer (LabRAM); a continuación la suspensión se deshidrató sobre batea en horno a 90°C. Las condiciones de mezcla se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Polvos	Composición	Mezclador	Tiempo de mezcla (s)	Energía (G)
Invención 3	Composición 3a	RAM	300	95

A continuación, los polvos se prensaron y sinterizaron del mismo modo que para las muestras en el Ejemplo 2 y 3.

Las propiedades del material sinterizado producido con los polvos se muestran en la Tabla 7. Como comparación se incluye una suspensión como Referencia 3 con Composición 3b. La muestra de Referencia 3 se produjo primero al mezclar en húmedo los polvos y después someterlos a una operación de deshidratación por aspersión. A continuación, el polvo se prensó y sinterizó del mismo modo que para las otras muestras.

Tabla 7

Polvos	Densidad (g/cm^3)	Com	Hc (kA/m)	porosidad	HV30
Invención 3	14,97	5,72	5,65	A02, B00, C00	1.240
Referencia 3	14,95	5,7	6,8	<A02	1.280

Tal y como puede observarse en la Tabla 7, el carburo cementado producido según la invención obtiene aproximadamente las mismas propiedades que las muestras de la Comparación 3 y la Referencia 3. Además, se puede observar que se pueden obtener aproximadamente las mismas propiedades para la Invención 3 con el WC no recubierto en comparación con la Referencia 3, que si el WC se hubiera recubierto con Co con el uso de un proceso de sol-gel complejo y costoso.

Como conclusión, los Ejemplos muestran que el método según la presente invención puede conducir a productos que tienen las mismas propiedades que productos que se han producido con métodos convencionales. Por consiguiente, se pueden lograr tiempos de molienda considerablemente más cortos que conducen a una reducción en el consumo de energía. Además, se puede evitar el uso del proceso sol-gel complejo utilizado comúnmente.

Ejemplo 5 (invención)

Se fabricaron muestras de carburo cementado que comprenden la fase dura WC y la fase ligante Co. La materia prima WC era un único cristal WC que tenía una morfología típicamente esférica, determinada mediante investigación visual en un Microscopio electrónico de Barrido con un tamaño de grano FSSS medio de 2 µm.

Los polvos de WC y Co se mezclaron con una mezcla etanol-agua–PEG en un mezclador acústico LabRAM. La mezcla se hizo durante 5 minutos a un efecto de 100% de intensidad.

Después de mezclar, la suspensión se secó por pulverización formando aglomerados que después se comprimieron en piezas de la forma de brocas de taladro. Las piezas comprimidas se sinterizaron por GPS a vacío a una temperatura de 1410°C a muestras compactas de carburo cementado. La caracterización del tamaño de grano sinterizado se realizó según ISO4499. Los granos de WC después de sinterización eran generalmente esféricos con un tamaño de partícula de 1,5 µm y una distribución que se caracteriza por una distribución Gaussiana, véanse las Figuras 2 y 3. Las cantidades y propiedades de las diferentes materias primas se proporcionan en la Tabla 8.

Tabla 8

	Contenido de Co (% p)	Morfología de WC	Tamaño de grano de WC (µm, FSSS) antes de la mezcla
Invención 4	6	esférica	1,5
Invención 5	11	esférica	1,5

Ejemplo 6 (técnica anterior)

Se fabricaron muestras de carburo cementado que comprenden la fase dura WC y la fase ligante Co. Se molieron en húmedo polvos de WC y Co según la Tabla 9 en un molino de bolas durante 10h a una relación de piezas de molienda a polvo de 3.6:1, se secaron por pulverización y se comprimieron a piezas de la forma de brocas de taladro. Las piezas comprimidas se sinterizaron mediante GPS a vacío a una temperatura 1410°C a muestras compactas de carburo cementado. La muestra se denota como Comparación 3.

Tabla 9

	Co (% p)	Morfología de WC	Tamaño de grano de WC (µm, FSSS) antes de la molienda
Comparación 3	11	angular	4

Ejemplo 7 (técnica anterior)

Se ha fabricado un carburo cementado mediante el método sol-gel según EP752921 usando un acetato de cobalto para recubrir la materia prima de WC con morfología esférica. Después del recubrimiento la suspensión se seca y el acetato de Co se reduce con hidrógeno a 450°C. El polvo seco recubierto que contiene 2% p de Co se añade a un recipiente de molienda junto con el 4% p de Co adicional ajustado para conseguir la calidad de la composición tal como Comparación 4, incluyendo una mezcla etanol-agua y un lubricante seguido de una “molienda suave”, molienda húmeda en un molino de bolas durante 4 h a una relación de piezas de molienda a polvo de 2,7:1 a para conseguir homogeneidad. Los polvos de materia prime se definen en la Tabla 3.

Tabla 10

	Co (% p)	Morfología de WC	Tamaño de grano de WC (µm, FSSS) antes de la molienda
Comparación 4	6	redondeada	4

Ejemplo 8

Las muestras de carburo cementado de los ejemplo 5, 6 y 7 se analizaron con relación al tamaño de grano, dureza y porosidad. Se midió la coercitividad mediante el método estándar ISO3326.

El tamaño de grano y la relación Riley se midieron a partir de una micrografía de una sección pulida con el método de la intersección media de acuerdo con la norma ISO 4499 y los valores que se presentan en la Tabla 1 son valores medios. La dureza se mide con un indentador Vickers en una superficie pulida según la norma ISO 3878 usando una carga de 30 kg.

La porosidad se mide de acuerdo con la norma ISO 4505, que es un método basado en estudios en microscopio de luz de cortes transversales pulidos. Buenos niveles de porosidad son iguales a o por debajo de A02maxB00C00 usando la escala ISO4505. El tamaño de grano de la materia prima de WC también está incluido para comparación.

Los resultados se pueden ver en la Tabla 11.

Tabla 11

	Materia prima de WC (µm)	Sinterizado de WC (µm)	Dureza (HV30)	Sat. Magnética %	Hc (kA/m)	Relación Riley	Porosidad
Invención 4	1.5	2	1270	93	5,6	1,16	A02,B00,C00
Invención 5	1.5	1,5	1250	90	8,2	1,29	A02,B00,C00
Comparación3	4	4,5	1250	90	8,4	1,75	A02,B00,C00
Comparación4	6	4,5	1300	90	6,8	1,17	A02,B00,C00

Como se puede ver en la Tabla 11, las propiedades físicas de las muestras según la presente invención, Invención 4 y 5, muestra propiedades iguales o mejoradas en comparación con las muestras de la técnica anterior, Comparación 3 y 4.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una pieza de carburo cementado o de metal cerámico, que comprende las etapas de:

- formar una mezcla de polvo que comprende polvos que forman constituyentes duros y ligante metálico;

- someter dicha mezcla de polvo a una operación de mezcla usando un mezclador acústico resonante de no contacto en donde se usan ondas acústicas que tienen una frecuencia que consigue condiciones de resonancia para formar una combinación de polvos mezclados, en donde la frecuencia usada está entre 20-80 Hz,

- someter dicha combinación de polvos mezclados a una operación de conformado y sinterización.

2. El método según la presente invención en donde la frecuencia usada está entre 50-70 Hz.

3. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que se añade un ligante orgánico a la combinación de polvos.

4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que se añade un líquido de mezcla a la combinación de polvos para formar una suspensión antes de la operación de mezcla.

5. El método según la reivindicación 4, en donde la suspensión se somete a una etapa de secado realizada mediante secado por pulverización.

6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el uno o más constituyente dure se selecciona de boruros, carburos, nitruros o carbonitruros de metales de los grupos 4, 5 y 6 de la tabla periódica.

7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el polvo ligante metálico es cualquiera de un ligante metálico único, o una combinación de polvo de dos o más metales, o un polvo de una aleación de dos o más metales en donde los ligantes metálicos se seleccionan de Cr, Mo, Fe, Co o Ni.

8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la sinterización se realiza mediante sinterización por presión gaseosa a una temperatura de sinterización de entre 1350 y 1500°C.

9. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la sinterización se realiza mediante sinterización a vacío a una temperatura de sinterización de entre 1350 y 1500 °C.

10. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde se obtiene una pieza de carburo cementado basada en WC-Co.

11. El método según la reivindicación 10, en donde la pieza de carburo cementado basada en WC-Co se obtiene de material prima de WC, en donde la materia prima de WC es de cristal único y donde los granos de WC después de la sinterización tienen una morfología esférica o angular.

12. El método según la reivindicación 11, caracterizado por que los granos después de la sinterización tienen una morfología esférica y una relación de Riley por debajo de 1,5.

13. El método según cualquiera de las reivindicaciones 11 caracterizado por que los granos después de la sinterización tienen una morfología angular con una relación de Riley por encima de 5.

14. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde se obtiene una pieza de material cerámico.

Fig 1

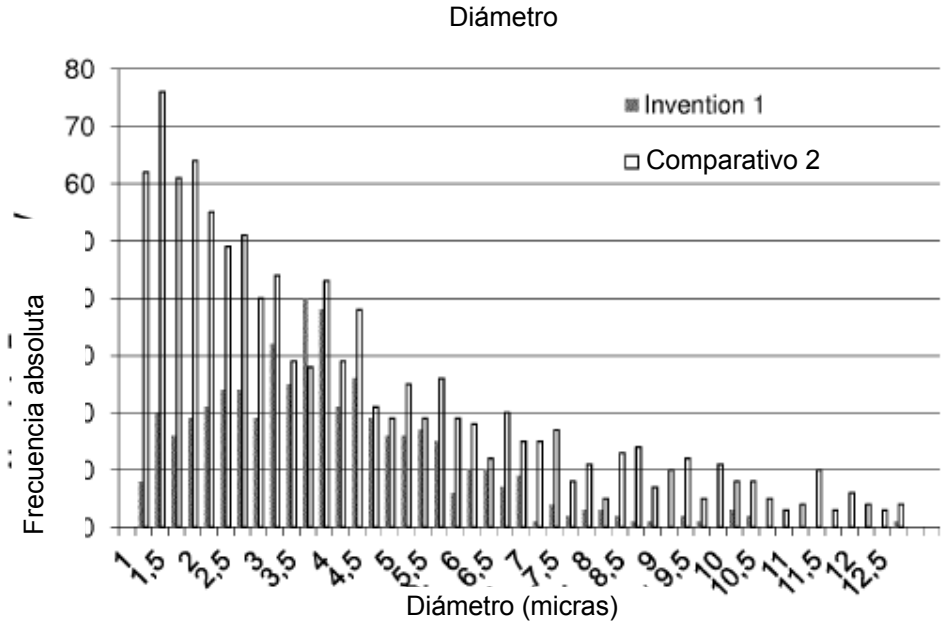
Diámetro
Invention 1
Comparativo 2
Frecuencia absoluta
Diámetro (micras)

Fig 2

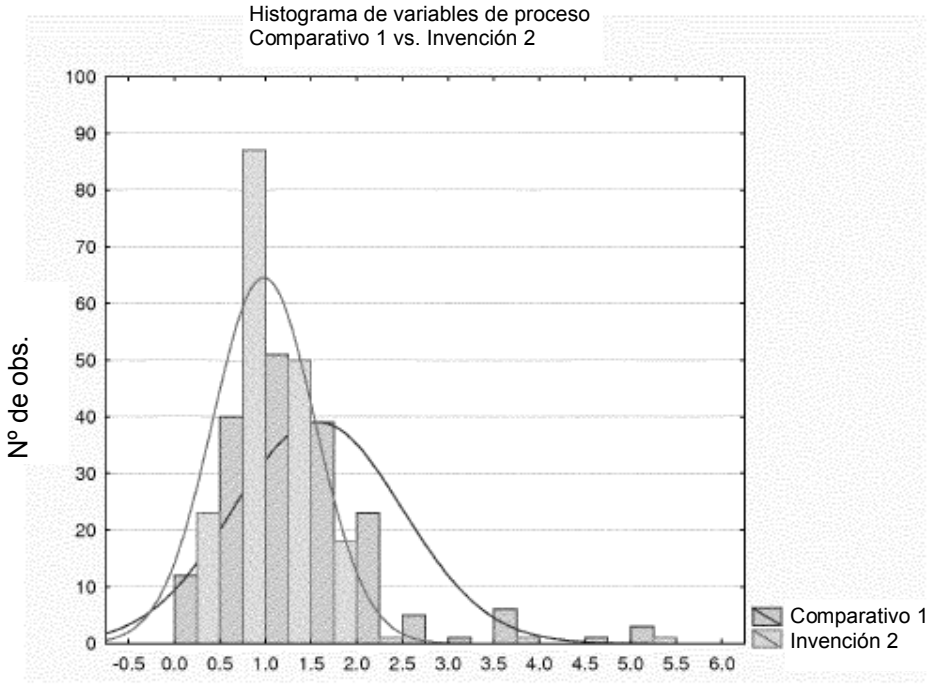
Histograma de variables de proceso
Comparativo 1 vs. Invención 2
Nº de obs.
Comparativo 1
Invención 2

Fig 3

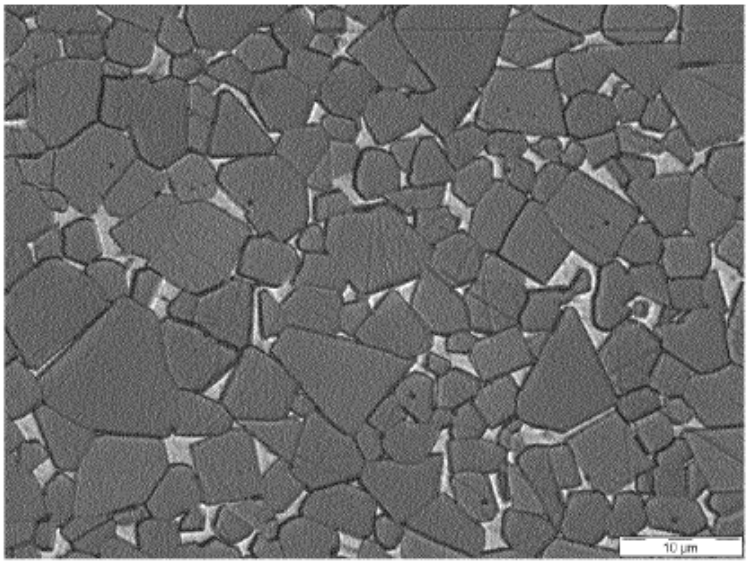
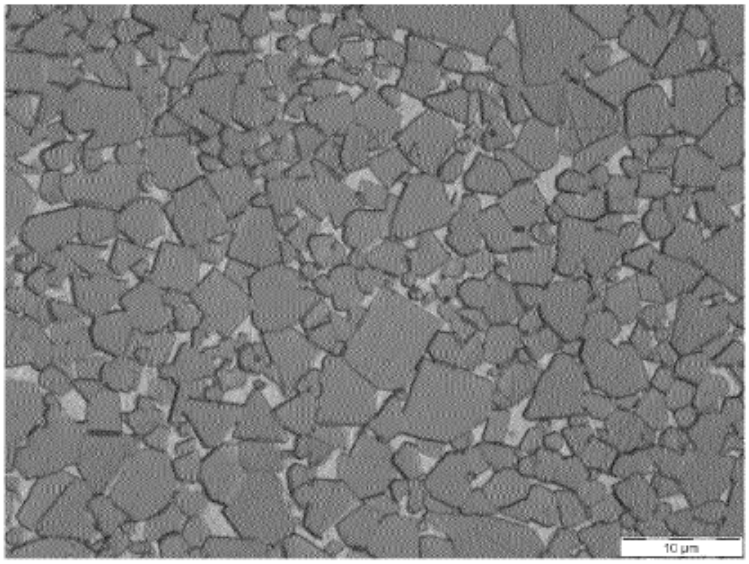
Fig 4