

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 290**

51 Int. Cl.:

**B22F 3/087** (2006.01)

**B22F 3/10** (2006.01)

**B22F 3/16** (2006.01)

**C22C 33/02** (2006.01)

**C22C 38/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2010 PCT/SE2010/050012**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.07.2010 WO10080064**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2010 E 10729366 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2376247**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de piezas multinivel de polvo metálico esférico aglomerado**

30 Prioridad:

**12.01.2009 SE 0950008**

**12.01.2009 US 144090 P**

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

**22.06.2020**

73 Titular/es:

**METAL ADDITIVE TECHNOLOGIES (100.0%)**

**20 Villa de l'Ermitage**

**78000 Versailles, FR**

72 Inventor/es:

**ÅSLUND, CHRISTER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 768 290 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**

Procedimiento para la fabricación de piezas multinivel de polvo metálico esférico aglomerado

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere generalmente a un método para la fabricación de piezas metálicas multinivel de polvo metálico esférico aglomerado.

**Antecedentes**

En la patente EP 1 047 518, se muestra que un procedimiento de compactación a alta velocidad (HVC) junto con un polvo metálico esférico aglomerado ofrece claras ventajas.

10 Bos et al. en Powder Metallurgy vol 49, no 2, pp 107-109 describe un procedimiento en el que el polvo primero se compacta tradicionalmente y se sinteriza previamente para quemar el lubricante. Las partes se compactan a continuación de nuevo usando HVC y finalmente se sinterizan tradicionalmente. También se afirma que la HVC multinivel tiene el potencial de atraer un segmento de mercado que previamente no era factible para PM.

15 El documento WO 03/008131 describe un procedimiento en el que, en una realización, se inserta una preforma multinivel en una cavidad de una herramienta y se compacta mediante HVC. En otra realización, el material en partículas se inserta en una cavidad y se compacta en forma de una preforma. La preforma se compacta a continuación por HVC.

El documento US 2008/0202651 describe un método que comprende las etapas de precompactación de polvo metálico, presinterización del polvo metálico a 1000-1300 °C y compactación de la preforma por HVC.

20 El documento US 6,3348,82 describe un procedimiento para comprimir un polvo metálico esférico aglomerado que comprende prensar el polvo uniaxialmente con una velocidad del pistón que excede de 2 m/s.

25 Hay mucho espacio para una mejora con respecto a la fabricación de componentes multinivel con HVC. Esto se debe al hecho de que la alta velocidad del pistón hace que sea difícil o incluso imposible que el material en polvo fluya alrededor de la cavidad y, por ello, llene todo el volumen en una matriz de herramientas con una forma complicada tal como una pieza multinivel. El relleno de la cavidad en la herramienta se realiza en compactaciones tradicionales hechas de modo que se coloca una zapata sobre la cavidad, llenando la herramienta hasta el nivel superior de la herramienta. En un conjunto de herramienta convencional, a menudo también hay partes internas, véase la Fig. 1, que se mueven hacia arriba o hacia abajo durante la operación de prensado, creando por ello la pieza prensada multinivel. En la práctica, esto no es posible durante la HVC o métodos similares.

30 Otro margen de mejora se refiere al límite superior de densificación. Debido al efecto adiabático, descrito en la patente EP 1 047 518, es posible alcanzar densidades muy altas con HVC, muy por encima de la técnica de prensado convencional. Sin embargo, debido a la necesidad de desaglomerar un aglomerante tal como un hidrocoloide, es necesario detener la densificación en un cierto límite superior para permitir que el aglomerante se evapore durante esta etapa.

35 Otros fenómenos no deseados también pueden ocurrir en el estado de la técnica a densidades extremadamente altas con el aglomerante incorporado tal como ampollas en la superficie.

Un área adicional en la que hay un margen de mejora es las tolerancias de una pieza multinivel prensada, que al mismo tiempo tiene densidad completa y las propiedades mecánicas deseadas asociadas.

Un problema adicional en el estado de la técnica es que la densidad de una pieza comprimida uniaxialmente difiere en la pieza, debido a factores tales como la fricción contra la pared de la herramienta.

40 Es bien sabido en la técnica que hasta ahora no ha sido posible usar la compactación a alta velocidad para compactar materiales en polvo con un tamaño de grano de menos de 1 mm hasta piezas multinivel.

**Sumario de la invención**

45 Un objetivo de la presente invención es obviar por lo menos algunas de las desventajas de la técnica anterior y proporcionar un método de compactación a alta velocidad mejorado para la fabricación de una pieza metálica multinivel.

En un primer aspecto, se proporciona un método para la fabricación de una pieza metálica multinivel, comprendiendo dicho método las etapas:

50 a. compactar polvo metálico esférico aglomerado hasta una preforma multinivel no sinterizada con una densidad tal que exista una porosidad abierta, en el que la preforma multinivel no sinterizada tiene por lo menos dos alturas diferentes en dirección z en un sistema de coordenadas cartesianas tridimensionales, en el que la relación entre la

altura más alta  $z_h$  y la altura más baja  $z_l$  ( $z_h/z_l$  es por lo menos 1.1, en el que la preforma multinivel no sinterizada cumple la relación

$$z_g = z_{HVC} \cdot a,$$

5 en la que  $z_g$  es la variable altura en la dirección z para cualquier punto en el plano xy de la preforma multinivel no sinterizada en la dirección z,

en la que  $z_{HVC}$  es la variable altura en la dirección z para cualquier punto en el plano xy después de la compactación a alta velocidad en la etapa (d), y

en la que a es una constante relacionada con la relación de compactación.

b. desaglomerar la preforma no sinterizada,

10 c. sinterizar la preforma no sinterizada en una atmósfera que comprende hidrógeno con un punto de rocío que no exceda de  $-40^\circ\text{C}$ .

d. compactar la preforma no sinterizada uniaxialmente a lo largo del eje z con compactación a alta velocidad hasta una densidad de por lo menos 95% de TD,

e. someter la pieza a densificación a una densidad de por lo menos 99% de TD.

15 En un segundo aspecto, se proporciona una pieza metálica multinivel fabricada según el método anterior.

Aspectos y realizaciones adicionales se definen en las reivindicaciones adjuntas, que se incorporan específicamente aquí como referencia.

Una ventaja de la invención es que es posible fabricar una pieza multinivel con excelente tolerancia, que al mismo tiempo tiene una densidad prácticamente completa y que tiene por ello excelentes propiedades mecánicas.

20 Otra ventaja es que las propiedades de corrosión son excelentes.

Una ventaja adicional es que la densidad de una pieza se puede hacer esencialmente uniforme en toda la pieza.

### Breve descripción de los dibujos

La invención se describe ahora, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

25 Las Figs. 1a-c muestran el prensado convencional de una pieza multinivel. La Fig. 1a muestra la herramienta en posición de llenado. Los pistones inferiores se introducen en la matriz tan lejos de su borde superior que la relación de compresión entre el polvo y la pieza prensada se vuelve correcta. A continuación, el polvo se introduce dentro de la cavidad de la matriz. 11 denota el pistón superior, 12 denota la matriz, 13 denota los pistones inferiores y 14 muestra los núcleos. La Fig. 1b muestra la herramienta en una posición de prensado. Los pistones superior e inferior se han movido uno hacia el otro en la matriz a las posiciones correspondientes a la forma final del cuerpo. La Fig. 1c muestra cuándo se expulsa la pieza de la matriz. Se puede ver que la pieza es una pieza multinivel.

30 Las Figs. 2a-d muestran un ejemplo de los cálculos de las dimensiones de una pieza durante las diferentes etapas del método. La Fig. 2a muestra las dimensiones del producto final con virtualmente el 100% de TD, la Fig. 2b muestra las dimensiones después de la HVC con 95% de TD, la Fig. 2c muestra las dimensiones después de la etapa de compactación a) con 85% de TD, la Fig. 2d muestra las dimensiones de un molde para CIP, en el que el polvo tiene 34% de TD.

35 Las Figs. 3a y b muestran las dimensiones de una pieza multinivel en diferentes etapas de prensado. Véase los ejemplos para detalles adicionales.

40 La Fig. 4 muestra un ejemplo de una pieza multinivel 1 en la herramienta para compactación de HVC. La línea discontinua muestra las dimensiones después de la compactación de HVC. 11 denota el pistón superior, 12 denota la matriz, 13 denota el pistón inferior.

La Fig. 5 muestra un ejemplo de una pieza multinivel con un sistema de coordenadas cartesianas tridimensionales. Se muestran la altura más baja en la dirección z  $z_l$  y la altura más alta en la dirección z  $z_h$ .

La Fig. 6 muestra un ejemplo de una pieza multinivel después del prensado uniaxial; véase el ejemplo 6 para detalles adicionales.

45 La Fig. 7 a-f muestran ejemplos de productos que se pueden fabricar según la presente invención.

**Descripción detallada**

- 5 Antes de que se revele la invención y se describa en detalle, se debe entender que esta invención no está limitada a compuestos, polvos, configuraciones, etapas del método, sustratos y materiales particulares descritos aquí ya que tales compuestos, polvos, configuraciones, etapas del método, sustratos, y materiales pueden variar de alguna manera. También se debe entender que la terminología empleada aquí se usa con el propósito de describir realizaciones particulares solamente y no pretende ser limitante dado que el alcance de la presente invención está limitado solo por las reivindicaciones adjuntas y equivalentes de las mismas.
- 10 Se debe advertir que, como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno, una" y "el, la, lo" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.
- Si no se define nada más, cualquier término y terminología científica usados se pretende que tengan los significados comúnmente entendidos por las personas expertas en la técnica a la que pertenece esta invención.
- 15 La expresión "alrededor de" tal como se usa en relación con un valor numérico en toda la descripción y las reivindicaciones denota un intervalo de precisión, familiar y aceptable para una persona experta en la técnica. Dicho intervalo es de  $\pm 10\%$ .
- La expresión "prensa isostática en frío" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar un dispositivo en el que un componente normalmente se somete a presión elevada en un fluido. Se aplica presión al componente desde todas las direcciones.
- 20 El término "desaglomeración" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar el procedimiento en el que la preforma no sinterizada se calienta para evaporar por lo menos una parte del aglomerante.
- El término "densidad" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar la densidad media de un cuerpo. Se entiende que algunas partes del cuerpo pueden tener una densidad más alta que la media y que algunas partes del cuerpo pueden tener una densidad más baja.
- 25 La expresión "punto de rocío" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar la temperatura a la que el H<sub>2</sub>O se condensa en estado líquido a partir de un gas. En particular, se usa como una medida del contenido de H<sub>2</sub>O de un gas tal como el hidrógeno.
- La expresión "acero de alta velocidad" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar el acero que se desea para su uso en aplicaciones de herramientas de corte a alta velocidad. La expresión "acero de alta velocidad" incluye el acero de alta velocidad de molibdeno y el acero de alta velocidad de wolframio.
- 30 La expresión "pieza multinivel" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar una pieza fabricada por prensado uniaxial con por lo menos dos alturas diferentes z a lo largo del eje en el que se realiza la compresión, y en la que la relación entre la altura más alta z<sub>h</sub> y la altura más baja z<sub>l</sub> (z<sub>h</sub>/z<sub>l</sub>) es por lo menos 1.1. La altura de una pieza multinivel se puede definir por un número infinito de alturas en el plano xy.
- 35 La expresión "porosidad abierta" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar una estructura de espacio hueco en una pieza que permite la percolación.
- La expresión "sinterización" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar un método que comprende calentar un polvo a una temperatura por debajo del punto de fusión del material hasta que las partículas se adhieran entre sí.
- 40 La expresión "polvo metálico esférico" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar polvo metálico que consiste en partículas metálicas esféricas y/o partículas metálicas elipsoidales.
- La expresión "% de TD" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para indicar el porcentaje de densidad teórica. La densidad teórica en este contexto es la densidad teórica máxima para el material del que está hecha la pieza.
- 45 La expresión "acero para herramientas" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar cualquier acero usado para fabricar herramientas para cortar, formar o de otro modo conformar un material en forma de una pieza o componente.
- La expresión "prensado uniaxial" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar la compactación de polvo en una matriz rígida aplicando presión en una única dirección axial por medio de un punzón o pistón rígido.
- 50 El término "z<sub>g</sub>" se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar la altura de la preforma no sinterizada después de la compactación en la etapa a) del polvo metálico esférico aglomerado. La altura se mide en la dirección z, que es la misma dirección en la que se compacta la pieza durante la compactación a alta velocidad. Para una pieza multinivel, la altura es diferente en diferentes puntos del plano xy.

El término " $z_{HVC}$ " se usa en toda la descripción y las reivindicaciones para denotar la altura de la pieza después de la compactación a alta velocidad. La altura se mide en la dirección z, que es la misma dirección en la que se compacta la pieza durante la compactación a alta velocidad. Para una pieza multinivel, la altura es diferente en diferentes puntos del plano xy.

5 A continuación, se proporciona una descripción detallada de la invención. El método para la fabricación de una pieza metálica multinivel comprende las etapas: a. compactar polvo metálico esférico aglomerado hasta una preforma multinivel no sinterizada con una densidad tal que existe una porosidad abierta, en el que la preforma multinivel no sinterizada tiene por lo menos dos alturas diferentes en una dirección z a lo largo de la cual se compacta uniaxialmente en la etapa d), y en el que la preforma no sinterizada multinivel cumple la relación  $z_g = z_{HVC} \cdot a$ , en la que  $z_g$  es la variable altura en la dirección z para cualquier punto en el plano xy de la preforma no sinterizada multinivel en la dirección z, en la que  $z_{HVC}$  es la variable altura en dirección z para cualquier punto en el plano xy después de la compactación en la etapa (d) en la que a es una constante relacionada con la relación de compactación. b. desaglomerar la preforma no sinterizada, c. sinterizar la preforma no sinterizada en una atmósfera que comprende hidrógeno con un punto de rocío que no exceda de  $-40$  °C, d. compactar la preforma no sinterizada uniaxialmente con compactación a alta velocidad hasta una densidad de por lo menos 95% de TD, y e. someter la pieza a densificación a una densidad de por lo menos 99% de TD.

20 En una realización, la compactación en la etapa a) se realiza usando prensado isostático en frío (CIP). Esta realización ofrece ventajas que incluyen que la densidad en la pieza después de la etapa (a) es uniforme, y más uniforme en comparación con la compresión uniaxial convencional. Mediante el uso de CIP es posible fabricar muchas más geometrías en comparación con el prensado uniaxial convencional. Para algunas geometrías, por ejemplo, las que requerirían herramientas muy alargadas, el coste se reduce con el CIP en comparación con el prensado uniaxial convencional. Algunas geometrías requieren herramientas en las que, por ejemplo, el pistón inferior tiene partes que se mueven unas respecto de otras durante el prensado uniaxial convencional, pero tales costes no existen si se usa CIP en lugar del prensado uniaxial convencional.

25 En una realización, la presión durante el CIP es de 1000 bar a 10000 bar. En una realización, la presión durante el CIP es de 2000 bar a 8000 bar. En otra realización, la presión es de 2000 bar a 6000 bar. La presión de la compactación en la etapa a) se debe adaptar para que exista una porosidad abierta después de la compactación en la etapa a).

30 En una realización, el polvo metálico esférico aglomerado se dispensa por peso para cada pieza. Cuando se usa CIP, el polvo se dispensa normalmente por peso para cada pieza. Es posible conseguir tolerancias mejoradas adicionales con CIP cuando se dispensa el polvo por peso porque se proporciona exactamente la cantidad correcta de polvo. En comparación con el prensado uniaxial convencional en el que se dispensa el polvo llenando un volumen en la herramienta, esto mejora la precisión. Cuando se dispensa el polvo por peso, se debe considerar la cantidad de aglomerante. Esencialmente, todo el aglomerante se retira durante las etapas subsecuentes.

35 En una realización que usa CIP, el material de herramientas es un material de poliuretano, que ofrece la posibilidad de fabricar piezas baratas y muy complicadas simplemente fundiendo dicho poliuretano.

Cuando se usa CIP para la etapa a), las esquinas de la pieza están ligeramente redondeadas en comparación con, por ejemplo, el prensado uniaxial. Durante la compactación a alta velocidad, las esquinas redondeadas consiguen su forma correcta.

40 En una realización, se realizan ajustes de la preforma no sinterizada después de la etapa a). En una realización, se realizan muescas en la preforma no sinterizada después de la etapa a).

En una realización, la compactación en la etapa a) se realiza usando un método seleccionado del grupo que consiste en prensado uniaxial y prensado isostático en frío.

45 En una realización, la compactación en la etapa a) se realiza con prensado uniaxial con una presión que no excede de 1000 N/mm<sup>2</sup>. En una realización alternativa, la compactación en la etapa a) se realiza con prensado uniaxial con una presión que no excede de 600 N/mm<sup>2</sup>. En una realización adicional, la compactación en la etapa a) se realiza con prensado uniaxial con una presión que no excede de 500 N/mm<sup>2</sup>. En otra realización más, la compactación en la etapa a) se realiza con prensado uniaxial con una presión que no excede de 400 N/mm<sup>2</sup>. En una realización adicional más, la compactación en la etapa a) se realiza con prensado uniaxial con una presión que no excede de 300 N/mm<sup>2</sup>. La presión de la compactación en la etapa a) se debe adaptar para que exista una porosidad abierta después de la compactación en la etapa a). Las presiones normales están entre 400 y 800 N/mm<sup>2</sup> debido a la vida útil de la herramienta.

En una realización, la densidad de la preforma multinivel no sinterizada en la etapa a) no supera el 90% de TD.

55 La densidad después de la etapa a) no debe ser demasiado alta porque se debe permitir que las sustancias se evaporen durante la etapa de desaglomeración. La forma esférica del polvo es en sí misma ideal en comparación con el polvo irregular para facilitar la retirada de impurezas. De este modo, habrá una estructura abierta en el polvo metálico compactado después de la etapa a) en la que la estructura abierta permite que el aglomerante se evapore

5 durante la desaglomeración. Si la densidad se vuelve demasiado alta, ya no hay una porosidad abierta y el aglomerante no es capaz de evaporarse, lo que puede conducir a efectos no deseados cuando el aglomerante permanece en la pieza. Las propiedades de una pieza se verán afectadas si quedan impurezas del aglomerante restante. En una realización, la densidad después de la etapa a) no es superior al 90% de TD. En otra realización, la densidad después de la etapa a) no es superior al 85% de TD. En otra realización más, la densidad después de la etapa a) no es superior al 82% de TD. En una realización alternativa, la densidad después de la etapa a) es de 80% TD a 90% de TD.

Durante la desaglomeración en la etapa b) el aglomerante se evapora. En una realización, la desaglomeración se realiza a una temperatura de 350 °C a 550 °C.

10 Después de la desaglomeración, la preforma no sinterizada se sinteriza. La desaglomeración y la sinterización se realizan calentando la pieza. En una realización, la desaglomeración con la subsecuente sinterización se realiza en una etapa. En una realización, la sinterización en la etapa (c) se realiza en una atmósfera que comprende por lo menos 99% en peso de hidrógeno. En una realización, la sinterización se realiza en una atmósfera que comprende por lo menos 99.9% en peso de hidrógeno. En una realización, la sinterización se realiza en una atmósfera que comprende esencialmente hidrógeno puro.

15 En una realización, la sinterización en la etapa (c) se realiza en una atmósfera que comprende hidrógeno y metano. En una realización, la atmósfera comprende de 0.5 a 1.5% en peso de metano. En una realización, la atmósfera comprende hidrógeno y de 0.5 a 1.5% en peso de metano. En una realización, la atmósfera comprende hidrógeno y de 0.5 a 1.5% en peso de nitrógeno.

20 Durante la etapa de sinterización (c) se mejorarán las cantidades de carbono, nitrógeno y oxígeno en la pieza metálica. El oxígeno es una impureza que se desea retirar hasta un grado suficiente. En una realización, el nivel de oxígeno es inferior a 500 ppm en peso después de la etapa de sinterización (c). La atmósfera de hidrógeno conseguirá valores apropiados de las impurezas de oxígeno, carbono y nitrógeno junto con la temperatura y el tiempo de sinterización. Los óxidos de elementos tales como Fe y Cr se reducen en una atmósfera de hidrógeno con tal de que la temperatura y el punto de rocío del hidrógeno sean apropiados. La temperatura debe ser suficientemente alta de modo que el nivel de oxígeno en la pieza disminuya. Se forman óxidos en la superficie del polvo metálico durante la manipulación, aglomeración, desaglomeración, etc. del polvo. Si la temperatura y el punto de rocío no son apropiados, no habrá reducción del óxido de la superficie y este permanecerá en la superficie de las partículas y se puede convertir en una fractura más tarde cuando la pieza esté sometida a tensión. Los óxidos superficiales se reducen en una atmósfera de hidrógeno a metal elemental y agua. Durante la sinterización, el punto de rocío del hidrógeno se incrementará durante la reducción debido al agua de la reacción y a continuación bajará de nuevo.

25 La mayor parte del oxígeno está en la forma de partículas de escoria extremadamente finas dentro de las partículas metálicas y hace poco daño. Se puede obtener una temperatura y un punto de rocío apropiados a partir de un diagrama de Ellingham para cada aleación específica.

30 En una realización, el nivel final de oxígeno es inferior a 500 ppm en peso. En una realización alternativa, el nivel final de oxígeno es inferior a 300 ppm en peso. En otra realización más, el nivel de oxígeno final es inferior a 200 ppm en peso. En una realización adicional, el nivel de oxígeno final es inferior a 100 ppm en peso. En otra realización más, el nivel final de oxígeno es inferior a 50 ppm en peso. La temperatura de sinterización se adapta al material que se va a sinterizar teniendo en cuenta la necesidad de disminuir el nivel de oxígeno. Los ejemplos de temperaturas para varios materiales en una atmósfera de hidrógeno con un punto de rocío de -60 °C incluyen, pero no están limitados a alrededor de 1250 °C-1275 °C para acero inoxidable tal como 316 L, alrededor de 1150-1200 °C. para aceros tratables térmicamente, alrededor de 1200 °C para acero al carbono, tal como pero no limitado a, 100Cr6, 42CrMo4, y alrededor de 1150 °C para acero de alta velocidad, tal como pero no limitado a ASP 2012®. El ASP 2012® es una marca registrada de Erasteel y denota un acero de alta velocidad de pulvimetalurgia con alta resistencia a la flexión. Se pueden llevar a cabo experimentos de rutina para encontrar la temperatura óptima de sinterización para una aleación específica, de modo que los óxidos se reduzcan por debajo del valor deseado controlado por el diagrama de Ellingham.

35 Con respecto al tiempo de sinterización, una persona experta puede, a la luz de esta descripción, mediante experimentación de rutina, encontrar un tiempo de sinterización apropiado con respecto al tamaño de la pieza.

40 En una realización, la compactación a alta velocidad en la etapa d) se realiza con una velocidad de pistón que excede de 2 m/s, y en una realización alternativa, la compactación a alta velocidad en la etapa d) se realiza con una velocidad de pistón que excede de 5 m/s. En otra realización más, la compactación a alta velocidad en la etapa d) se realiza con una velocidad de pistón que excede de 7 m/s. Una alta velocidad de pistón tiene la ventaja de dar al material propiedades mejoradas. Sin desear estar vinculado a ninguna teoría científica en particular, el inventor cree que el metal en los límites entre las partículas metálicas se funde en cierta medida durante la compactación a alta velocidad y que esto proporciona conexiones ventajosas entre las partículas metálicas después de la compactación a alta velocidad.

En una realización, la preforma no sinterizada tiene una temperatura de por lo menos 200 °C inmediatamente antes de la compactación a alta velocidad en la etapa d). En una realización, la preforma no sinterizada se calienta a una temperatura de por lo menos 200 °C inmediatamente antes de la compactación a alta velocidad en la etapa d). En una realización, la temperatura de la preforma no sinterizada se ajusta a por lo menos 200 °C inmediatamente antes de la compactación a alta velocidad en la etapa d). Esto tiene la ventaja de disminuir el límite elástico y, por ello, la densidad se puede incrementar adicionalmente y/o se puede incrementar la vida útil de la herramienta. En una realización, el límite elástico durante la compactación disminuye un 15-20%.

En una realización, la densificación en la etapa (e) se realiza usando un método seleccionado del grupo que consiste en prensado isostático en caliente y sinterización. En una realización, la densificación en la etapa (e) se realiza usando prensado isostático en caliente y sinterización. El prensado isostático en caliente y/o la sinterización se realizan en condiciones tales que la densidad se vuelve superior a 99% de TD. En una realización, la densificación en la etapa (e) se realiza en condiciones tales que la densidad se vuelve lo más alta posible.

En una realización, el polvo metálico está hecho de por lo menos un metal seleccionado del grupo que consiste en un acero inoxidable, un acero para herramientas, un acero al carbono, un acero de alta velocidad, una aleación de níquel y una aleación de cobalto.

La geometría de la preforma se calcula en una realización usando la pieza a fabricar como punto de partida. Durante la última densificación en la etapa (e), la contracción se puede estimar como

$$\sqrt[3]{\frac{1}{D}}$$

en la que D es la densidad de la pieza que se ha compactado con HVC en la etapa (d). Durante la densificación en la etapa (e), la contracción es relativamente pequeña y la densidad es relativamente alta, de este modo la fórmula anterior se puede usar como una aproximación suficientemente buena. La contracción durante la sinterización final es aproximadamente uniforme en todas las direcciones.

Cuando la geometría de la pieza después de la HVC en la etapa (d) se ha calculado usando la fórmula anterior, la geometría de la pieza anterior a la HVC en la etapa (d) se calcula usando la fórmula  $z_g = z_{HVC} \cdot a$ . La constante a está relacionada con la relación de compactación uniaxial en la etapa (d). Los ejemplos de valores típicos de a incluyen, pero no están limitados a, de 1.09 a 1.27. La geometría de la pieza antes de la HVC se puede calcular usando la suposición de que la compresión durante la HVC tiene lugar esencialmente en la dirección z, es decir, la dirección de la compresión uniaxial.

Para poder insertar la preforma en la cavidad de la prensa de HVC, se debe dejar un pequeño espacio entre la preforma y las paredes de la herramienta. En una realización, este espacio es de alrededor de 0.3 mm. En otra realización, el espacio es de 0.1-1.0 mm. Si el polvo se dispensa por peso, se dispensa la cantidad correcta de polvo para el volumen final y, en tal realización, a menudo se pueden aceptar varios mm con tal de que el peso sea correcto. Es una ventaja del método que el espacio entre la preforma y la herramienta de HVC puede ser bastante grande de modo que se simplifique la inserción de la preforma.

Durante la sinterización en la etapa (c), la contracción es muy pequeña debido a la temperatura relativamente estable. La temperatura se debe mantener tan baja que esencialmente no se produce contracción. En una realización, la contracción durante la sinterización en la etapa c) no debe exceder del 0.5% de la longitud. Durante la desaglomeración prácticamente no se produce contracción.

Durante la etapa a) de compactación se produce una contracción considerable. Si se usa prensado uniaxial, la contracción se produce a lo largo del eje de compresión y se calcula usando el % de TD del polvo metálico esférico aglomerado y el % de TD después de la compactación inicial.

Un ejemplo no limitante de un cálculo de la contracción de una pieza durante el procedimiento se representa en la Fig. 2a-d. Durante el cálculo se puede suponer que la densidad de la pieza final corresponde al 100% de TD, aunque en la práctica la densidad solo puede llegar a valores muy cercanos al 100% de TD, como por ejemplo 99.8% de TD o más. Las dimensiones están determinadas por la pieza final en la Fig. 2a. Las dimensiones después de la HVC pero antes de la sinterización final se calculan usando la fórmula anterior y se muestran en la Fig. 2b. Las dimensiones inmediatamente antes de la HVC se calculan suponiendo compresión solo a lo largo del eje z y con la fórmula  $z_g = z_{HVC} \cdot a$ , en la que a es 1.118. En la Fig. 2c  $z_g$  es 28.4 y  $45.5 + 28.4$ . En la Fig. 2b  $z_{HVC} = 25.4$  y  $40.7 + 25.4$ . Al calcular las dimensiones de la pieza inmediatamente antes de la HVC, una opción es hacer que la pieza sea ligeramente más pequeña, tal como 0.1-1 mm más pequeña en las direcciones x e y para que sea más fácil insertarla en la herramienta de HVC. Si se usa CIP para realizar la compactación en la etapa a), las dimensiones del molde de CIP se calculan suponiendo que la pieza se comprime en todas las direcciones. La compresión se calcula usando la densidad del polvo metálico esférico aglomerado de 34% de D.

Las tolerancias finales están esencialmente dadas por la compactación de HVC, dada la contracción durante la

densificación final. De este modo, las tolerancias antes de la compactación de HVC no son muy críticas siempre que la preforma se ajuste a la herramienta de HVC si solo el peso de la pieza es el peso deseado.

5 Durante la compactación con HVC en la etapa (d), la compactación se realiza de modo que la compactación relativa en la dirección de la compresión sea igual independientemente de la altura de la pieza. Dado que la altura de la preforma se adapta de acuerdo con la fórmula  $Z_g = Z_{HVC} \cdot a$ , las áreas inferiores y las áreas superiores de la pieza experimentarán aproximadamente la misma compresión, suponiendo que la compresión sea aproximadamente vertical, es decir, a lo largo del eje z. Es una ventaja que toda la pieza experimente la compresión deseada.

10 En una realización, la herramienta de HVC está equipada con un pasador eyector para expulsar la pieza después de la compactación HVC. Si las tolerancias de las piezas permiten que la forma de la pieza se fabrique en una realización en forma de cono con la parte más ancha hacia la dirección en la que se expulsa la pieza.

También se describe un método alternativo para la fabricación de una pieza metálica, comprendiendo dicho método las etapas:

- a. compactar polvo metálico esférico aglomerado usando CIP hasta una preforma con una densidad tal que exista una porosidad abierta,
- 15 b. desaglomerar la preforma no sinterizada,
- c. sinterizar la preforma no sinterizada en una atmósfera que comprende hidrógeno con un punto de rocío que no exceda de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- d. compactar la preforma no sinterizada con compactación a alta velocidad hasta una densidad de por lo menos 95% de TD,
- 20 e. someter la pieza a densificación a una densidad de por lo menos 99% de TD.

El método alternativo anterior se puede aplicar a cualquier pieza y no solo a una pieza multinivel.

También en el método alternativo, el polvo metálico esférico aglomerado se dispensa por peso en una realización para cada pieza.

25 En una realización para el método alternativo, la densidad de la preforma multinivel no sinterizada en la etapa a) no supera el 90% de TD.

30 En una realización para el método alternativo, la sinterización en la etapa c) se realiza en una atmósfera que comprende por lo menos 99% en peso de hidrógeno. En otra realización para el método alternativo, la sinterización en la etapa c) se realiza en una atmósfera que comprende hidrógeno y metano. En una realización adicional para el método alternativo, la atmósfera comprende de 0.5 a 1.5% en peso de metano. En otra realización más para el método alternativo, la atmósfera comprende de 0.5 a 1.5% en peso de nitrógeno.

En una realización para el método alternativo, la temperatura de la preforma no sinterizada se ajusta a por lo menos  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  inmediatamente antes de la compactación a alta velocidad en la etapa d).

En una realización para el método alternativo, la forma de la pieza es una forma cónica con la parte más ancha hacia la dirección en la que se expulsa la pieza.

35 En un segundo aspecto del método alternativo que no pertenece a la presente invención se proporciona una pieza metálica multinivel fabricada según el método descrito anteriormente.

En una realización, la parte metálica multinivel comprende por lo menos un metal seleccionado del grupo que consiste en un acero inoxidable, un acero para herramientas, un acero de alta velocidad, una aleación de níquel y una aleación de cobalto.

40 Otras características y usos de la invención y sus ventajas asociadas serán evidentes para una persona experta en la técnica al leer la descripción y los ejemplos. Se debe entender que esta invención no está limitada a las realizaciones particulares mostradas aquí.

### Ejemplos

45 Los siguientes ejemplos se proporcionan con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención ya que el alcance de la presente invención está limitado solo por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

Fabricación de partículas aglomeradas

Se obtuvieron partículas esféricas por pulverización con un gas neutro de un baño de acero inoxidable con la composición C 0.022%; Si 0.56%; Mn 1.25%; Cr 17.2%; Mo 2.1%; Ni 11.5% correspondiente a AISI 316 L. Se preparó un lote de estas partículas usando un tamiz, con un diámetro de partícula no mayor de 150 micrómetros. Se



preparó una disolución acuosa con una base de agua desionizada, que contenía alrededor de 30% en peso de gelatina cuya fuerza gelificante es de 50 Bloom. La disolución se calentó a entre 50 °C y 70 °C para disolver completamente la gelatina.

5 Se preparó una mezcla de 95% en peso de las partículas de acero para herramientas de diámetros no mayores de 150 micrómetros y 5% en peso de la disolución acuosa de gelatina, es decir, 1.5% en peso de gelatina. Para humedecer toda la superficie de las partículas se realizó una mezcla completa.

10 A medida que la disolución se enfrió gradualmente, se formó un gel. Se dejó que se evaporara parte del agua por soplado de aire, y la mezcla de consistencia pastosa se hizo pasar a través de un tamiz con un tamaño de malla aproximado de 450 micrómetros. Se obtuvieron de este modo gránulos. Los gránulos se secaron al aire, y a continuación se realizó una segunda etapa de tamizado para separar los gránulos unos de otros y para calibrarlos por tamaño pasándolos a través de un tamiz con un tamaño de malla de 400 micrómetros.

Los gránulos secos consistían en partículas metálicas esféricas aglomeradas que estaban firmemente unidas por películas de gelatina. Una pequeña fracción de gránulos consistía en partículas metálicas esféricas aisladas revestidas con gelatina.

15 Ejemplo 1 (comparativo)

Se usó una herramienta que tiene un espacio con dos diámetros según la Fig. 2. El espacio se llenó con el polvo aglomerado con una densidad de llenado de 3.2 g/cm<sup>3</sup>. El polvo se prensó a continuación a 600 N/mm<sup>2</sup> hasta una densidad de 84.5% de TD (densidad teórica) en una prensa hidráulica uniaxial estándar. No es posible prensar tal producto multinivel en una máquina de prensado de alta velocidad (HVC).

20 Antes de la sinterización, se desaglomeró la preforma, es decir, se retiró el aglomerante mediante tratamiento térmico en aire a 500 °C con 30 minutos de tiempo de retención. Debido a la retirada del aglomerante y al riesgo de efectos de formación de ampollas, la velocidad de calentamiento se limitó a 200 °C por hora.

25 El producto se sinterizó subsecuentemente en hidrógeno a 1350 °C con un tiempo de retención de 1.5 horas a temperatura máxima. La densidad final era del 99.5% de TD, es decir, en principio, densidad total. Los valores mecánicos cumplieron con los valores estándar ASTM y EN para propiedades mecánicas para acero forjado de la misma composición. Los valores mínimos para el acero inoxidable 316 L según ASTM son los siguientes:

% de elongación: min 40

Límite elástico: min 200 N/mm<sup>2</sup>

Resistencia a la tracción: min 480 N/mm<sup>2</sup>

30 Resistencia al impacto: 100 julios longitudinales (ensayo Charpy v-notch)

60 julios transversales (ensayo Charpy v-notch)

Las tolerancias variaban a lo largo de la altura, dependiendo tanto de la contracción de 84.5 a 99.5% de TD como de la diferencia en la densidad no sinterizada compactada. La densidad variaba de arriba, al medio, al fondo: + 2.5%, ± 0% y -2.2% respectivamente. La pieza se representa en la Fig. 3a.

35 Ejemplo 2

40 En la misma herramienta que en el ejemplo 1, se fabricó un producto similar y se desaglomeró. Después de la desaglomeración, el producto se sinterizó a 1180 °C con un tiempo de retención de 0.5 horas. La densidad se incrementó durante la sinterización de 84.5% a 86% de TD. Después de la sinterización, la elongación fue del 3%. La "preforma" sinterizada se colocó en la misma cavidad y se prensó a alta velocidad, HVC, hasta una densidad de 95.5% de TD.

45 La pieza prensada subsecuentemente se prensó isostática en caliente a 1150 °C con un tiempo de retención de 2 horas hasta la densidad total (99.9% de TD). Debido a la alta densidad de la preforma prensada HVC. Las tolerancias eran excelentes, véase la Fig. 3b, la densidad variaba de abajo, al medio, al fondo: + 0.2%, ± 0% y + 0.15% respectivamente. Las propiedades mecánicas eran las mismas que en el ensayo anterior a densidad total, pero con tolerancias mucho mejores, lo que es importante para un componente multinivel.

Ejemplo 3

50 En otro ensayo se realizó un prensado isostático en frío, a una presión de 3200 bar. La densidad no sinterizada después de la etapa a) era del 80.5% de TD. Después de la desaglomeración y la sinterización como en el ejemplo 2, la preforma se prensó con HVC hasta una densidad del 95.8% de TD y subsecuentemente se prensó isostática en caliente hasta la densidad total, es decir, más del 99% de TD. La ventaja de esta operación es la baja presión en la operación de prensado inicial, que por ejemplo proporciona un coste de herramienta mucho más barato cuando se

usan herramientas de poliuretano en lugar de herramientas de acero o de carburo cementado debido a la mayor vida útil de la herramienta. Una explicación para las mejores tolerancias es la densidad más uniforme de un cuerpo prensado HVC con la altura, pero también que la preforma tiene una densidad muy uniforme debido al prensado isostático en frío. Esta es una característica muy importante, especialmente para productos multinivel.

5 Ejemplo 4

Se fabricó una pieza de acero inoxidable 316 L según la Fig. 2a. El peso del producto es 2.18 kg. Compensando el aglomerante añadido que corresponde a 2.21 kg de polvo metálico esférico aglomerado añadido.

10 Se fabricó un molde en poliuretano según la Fig. 2d. Esta forma se relleno con polvo metálico esférico aglomerado con una densidad de relleno de 2.75 g/cm<sup>3</sup>. (La densidad teórica TD corresponde a 7.95% de TD). El molde se selló. El molde se comprimió usando una prensa isostática en frío a temperatura ambiente a 3800 bar a una densidad de 84.5% de TD. Debido a la presión isostática la densidad se vuelve completamente homogénea en toda la pieza. Las dimensiones de la pieza después de la CIP se muestran en la Fig. 2c.

15 El aglomerante en la pieza comprimida se retiró en una etapa de desaglomeración y, subsecuentemente, la pieza se sinterizó a 1275 °C en hidrógeno puro durante 1 hora. Se midió la densidad y se encontró que era 85.3% de TD, es decir, densidad casi sin cambios durante la etapa de sinterización. Un análisis con respecto al oxígeno dio que el contenido de oxígeno era de 125 ppm en peso después de la sinterización en la etapa c). El nivel de oxígeno del acero inoxidable era inicialmente de 136 ppm en peso.

A continuación, la pieza se compactó mediante compactación a alta velocidad en una prensa de alta velocidad del tipo Hydropulsor 35-18 hasta una densidad de 95.7% de TD. La energía de la compresión era de 14800 Nm.

20 Subsecuentemente, se realizó una compactación en una prensa isostática en caliente de Avure a una presión de 1400 bar a 1150 °C. La densidad después de la compactación era virtualmente 100% de TD medida utilizando el principio de Arquímedes. Se realizó un ensayo de Charpy v-notch y se obtuvo un valor de 152 julios.

La pieza se midió y tenía las siguientes dimensiones y tolerancias, véase también la Fig. 2a:

Diámetro 1: 100 mm +0.25 mm - 0.15 mm

25 Diámetro 2: 50 mm +0.30 mm - 0.10 mm

Altura total en dirección z: 65 mm +0.40 mm -0.20 mm

Los resultados son satisfactorios.

Ejemplo 5

30 Se fabricó la misma pieza que en el ejemplo 4. La etapa de compresión a) se realizó mediante prensado uniaxial. La presión era de 650 N/mm<sup>2</sup>. Se midió la densidad después de la compactación inicial y se encontró que era 86.5% de TD.

La pieza se desaglomeró y sinterizó como se describe en el ejemplo 4. Se midió la densidad y se encontró que era 87% de TD.

35 La pieza se compactó usando compactación a alta velocidad como se describe en el ejemplo 4. Se midió la densidad y se encontró que era 95.2% de TD.

La pieza se compactó usando prensado isostático en caliente como se describe en el ejemplo 4. Se midió la densidad y se encontró que era prácticamente 100% de TD.

La pieza se midió y tenía las siguientes dimensiones y tolerancias, véase también la Fig. 2a:

Diámetro 1: 100 mm +0.95 mm -1.2 mm

40 Diámetro 2: 50 mm +0.75 mm -0.76 mm

Altura total en dirección z: 65 mm +1.5 mm -1.2 mm

Se midieron las propiedades mecánicas de las diferentes piezas del ejemplo 4 y el ejemplo 5:

	% de elongación	Resistencia a la tracción N/mm <sup>2</sup>	Resistencia final N/mm <sup>2</sup>
Ejemplo 4	52	210	530
Ejemplo 5	51	215	545

En la práctica no hay diferencia entre las dos muestras.

Ejemplo 6 (comparativo)

5 Se fabricó una pieza por prensado uniaxial de polvo metálico esférico aglomerado de acero inoxidable 316 L. La compresión se realizó a una presión de 800 N/mm<sup>2</sup>. Este es un valor máximo aceptado para la producción industrial de piezas con prensado uniaxial. Se midió la densidad media después de la compresión y se encontró que era 89.5% de TD. Las dimensiones después del prensado uniaxial se muestran en la Fig. 6

La pieza se sinterizó a 1385 °C durante 1 hora en hidrógeno. Se midió la densidad y se encontró que era 98.7% de TD. La pieza se sinterizó una vez más a 1385 °C durante 2.5 horas en hidrógeno. Se midió la densidad y se encontró que era 98.9% de TD, es decir, casi sin cambios. La densidad siempre se midió según Arquímedes.

10 La muestra de análisis mostró que había poros en el centro de la pieza. Un ensayo mecánico dio los siguientes resultados:

	% de elongación	Resistencia a la tracción N/mm <sup>2</sup>	Resistencia final N/mm <sup>2</sup>
Ejemplo 6	42	195	460

15 La pieza no cumple la norma EN para acero inoxidable 316 L para resistencia a la tracción y resistencia final. La pieza mostraba concavidades y la variación de altura era en ciertas áreas de hasta 2 mm. La pieza no es aceptable, ni con respecto a la resistencia ni a las dimensiones.

Ejemplo 7

20 Se fabricó una pieza como en el ejemplo 4. Después de la desaglomeración, la pieza se sinterizó en hidrógeno a 1150 °C. Un análisis con respecto al oxígeno dio que el contenido de oxígeno era 690 ppm en peso después de la sinterización en la etapa c). A continuación, la pieza se procesó como en el ejemplo 4. Cuando la pieza estuvo lista, se realizó otro análisis de oxígeno y se descubrió que el contenido de oxígeno era de 650 ppm en peso.

Se realizó un ensayo de Charpy v-notch y se obtuvo un valor de 92 julios. Un material fabricado convencionalmente de la misma calidad tiene, según la norma EN, un valor mínimo de 100 julios para muestras longitudinales y 60 julios para muestras transversales. En un material mate de polvo, los valores son iguales en todas las direcciones debido a la isotropía.

25

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para la fabricación de una pieza metálica multinivel, comprendiendo dicho método las etapas:

5 a. compactar polvo metálico esférico aglomerado hasta una preforma multinivel no sinterizada con una densidad tal que existe una porosidad abierta, en el que la preforma multinivel no sinterizada tiene por lo menos dos alturas diferentes en dirección z en un sistema de coordenadas cartesianas tridimensional, en el que la relación entre la altura más alta  $z_h$  y la altura más baja  $z_l$  ( $z_h/z_l$ ) es por lo menos 1.1, en el que la preforma multinivel no sinterizada cumple la relación

$$z_g = z_{HVC} \cdot a,$$

para todos los puntos de plano xy,

10 en la que  $z_g$  es la variable altura en la dirección z de la preforma multinivel no sinterizada en la dirección z, en la que  $z_{HVC}$  es la variable altura en la dirección z de la pieza después de la compactación a alta velocidad en la etapa (d), y

en la que a es una constante relacionada con la relación de compactación.

b. desaglomerar la preforma no sinterizada,

15 c. sinterizar la preforma no sinterizada en una atmósfera que comprende hidrógeno con un punto de rocío que no exceda de -40 °C.

d. compactar la preforma no sinterizada uniaxialmente a lo largo del eje z con compactación a alta velocidad hasta una densidad de por lo menos 95% de TD,

e. someter la pieza a densificación hasta una densidad de por lo menos 99% de TD.

20 2. El método según la reivindicación 1, en el que la compactación en la etapa a) se realiza usando un método seleccionado del grupo que consiste en prensado uniaxial y prensado isostático en frío.

3. El método según la reivindicación 1, en el que la compactación en la etapa a) se realiza usando prensado isostático en frío, y en el que el polvo metálico esférico aglomerado se dispensa por peso para cada pieza.

25 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la compactación en la etapa a) se realiza a una presión que no excede de 1000 N/mm<sup>2</sup>.

5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la densidad de la preforma multinivel no sinterizada en la etapa a) no excede de 90% de TD.

6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la sinterización en la etapa c) se realiza en una atmósfera que comprende por lo menos 99% en peso de hidrógeno.

30 7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la sinterización en la etapa c) se realiza en una atmósfera que comprende hidrógeno y metano.

8. El método según la reivindicación 7, en el que la atmósfera comprende de 0.5 a 1.5% en peso de metano.

9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7-8, en el que la atmósfera comprende de 0.5 a 1.5% de nitrógeno.

35 10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la compactación a alta velocidad en la etapa d) se realiza con una velocidad del pistón que excede de 2 m/s.

11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la temperatura de la preforma no sinterizada se ajusta a por lo menos 200 °C inmediatamente antes de la compactación a alta velocidad en la etapa d).

40 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que la densificación en la etapa e) se realiza usando un método seleccionado del grupo que consiste en prensado isostático en caliente y sinterización.

13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que dicho polvo metálico comprende por lo menos un metal seleccionado del grupo que consiste en un acero inoxidable, un acero al carbono, un acero para herramientas, un acero de alta velocidad, una aleación de níquel, y una aleación de cobalto.

45 14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que la forma de la pieza es una forma cónica con la parte más ancha hacia la dirección en la que se eyecta la pieza.

Fig.1a

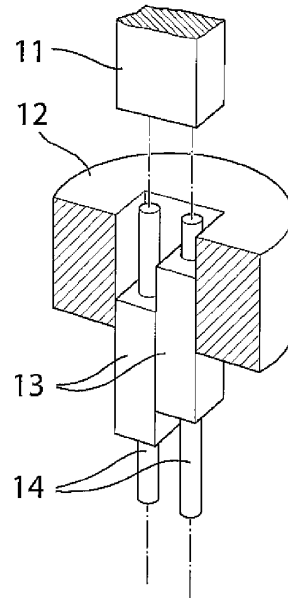


Fig.1b

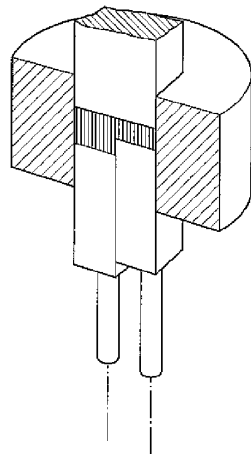


Fig.1c

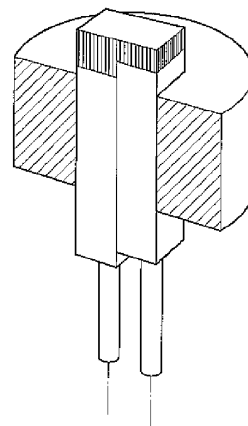


Fig.2a

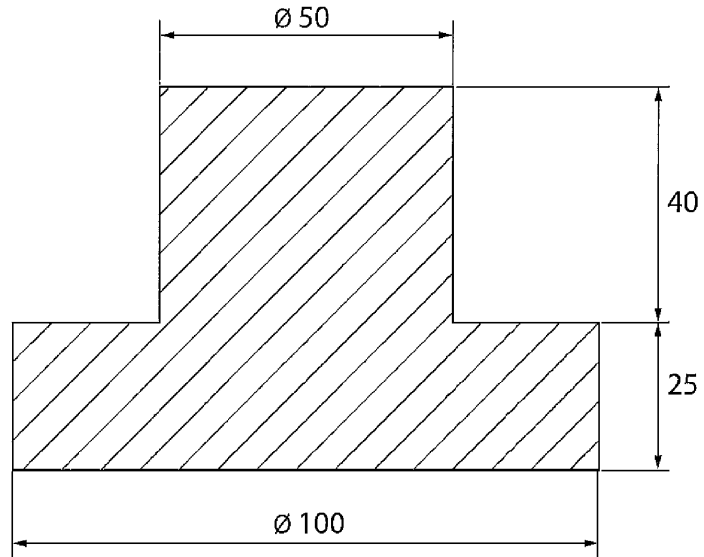


Fig.2b

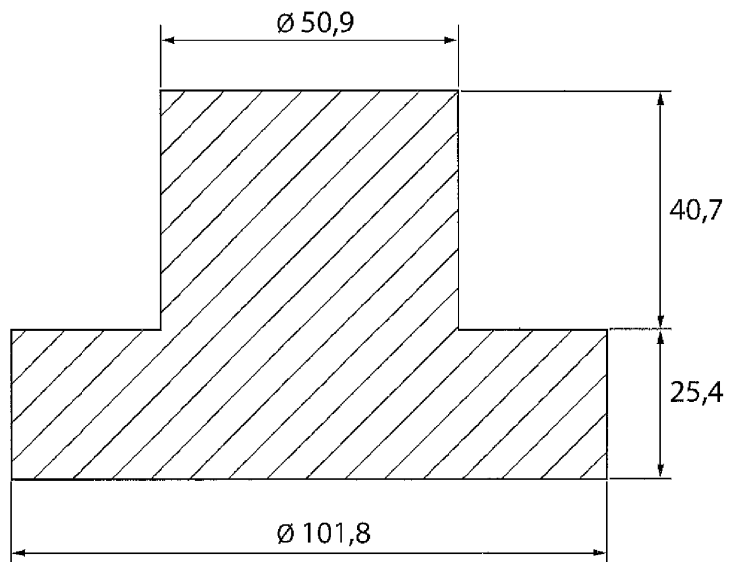


Fig.2c

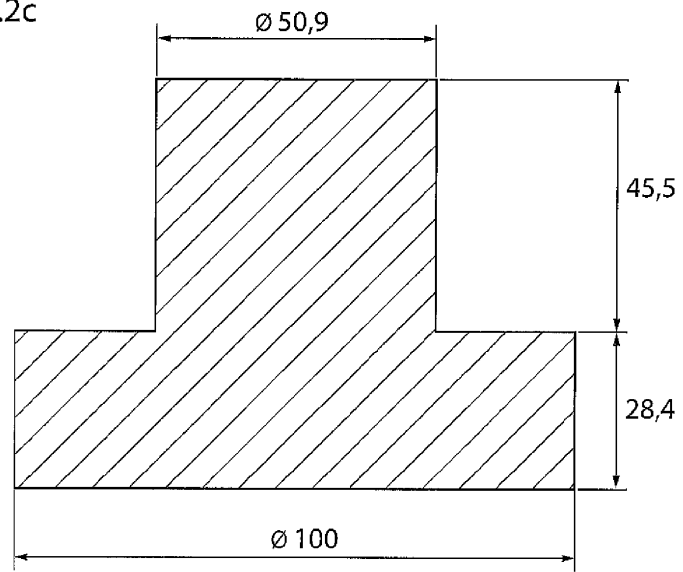


Fig.2d

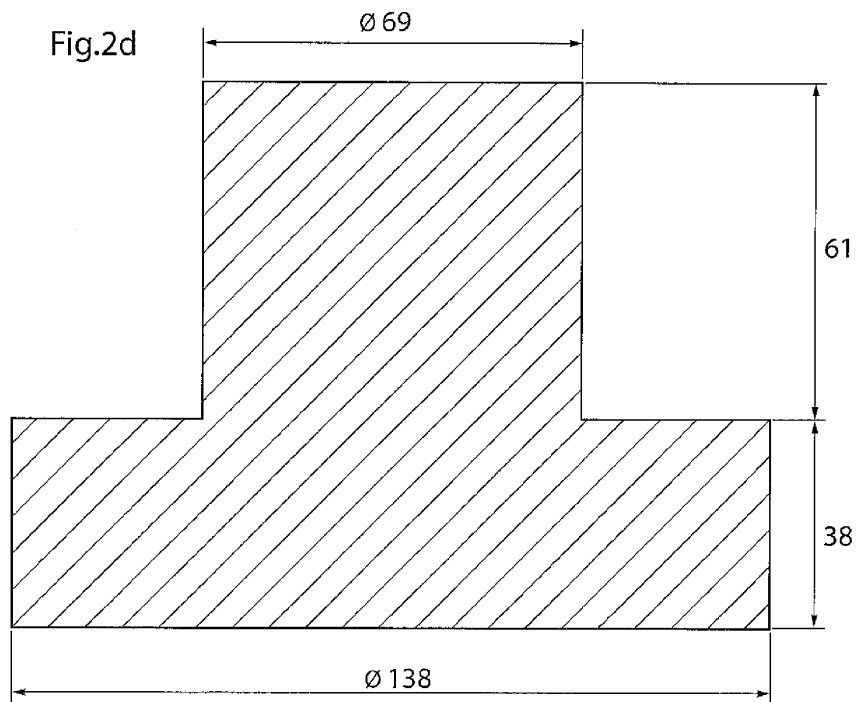


Fig.3a

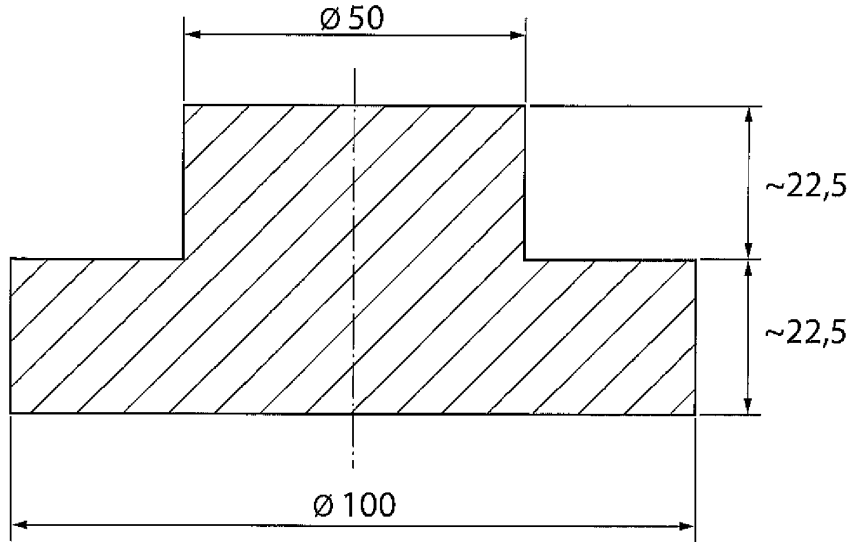


Fig.3b

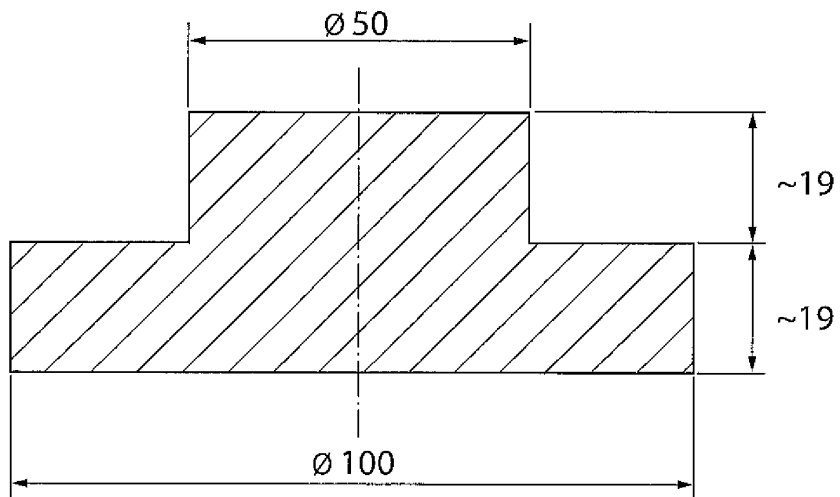




Fig.4

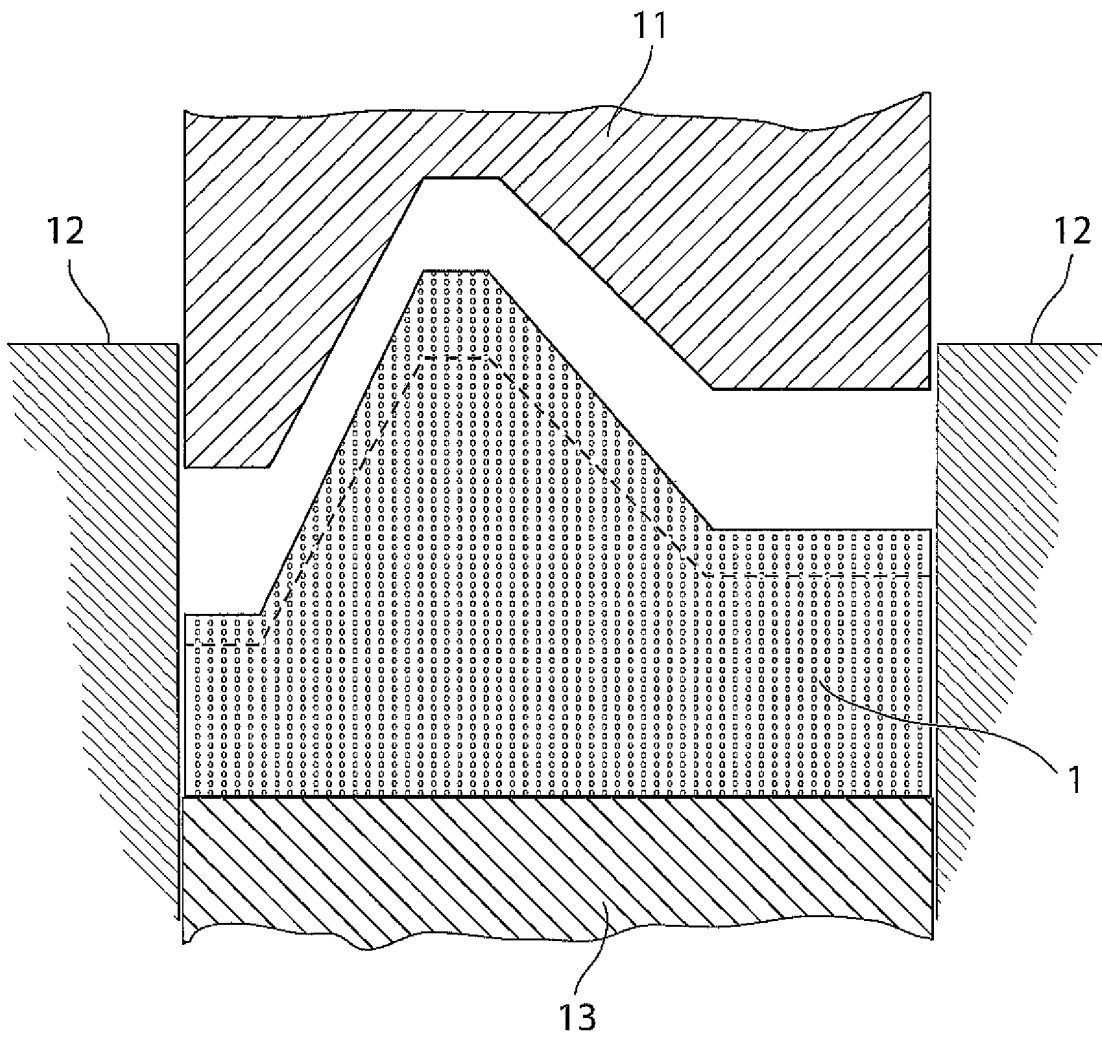


Fig.5

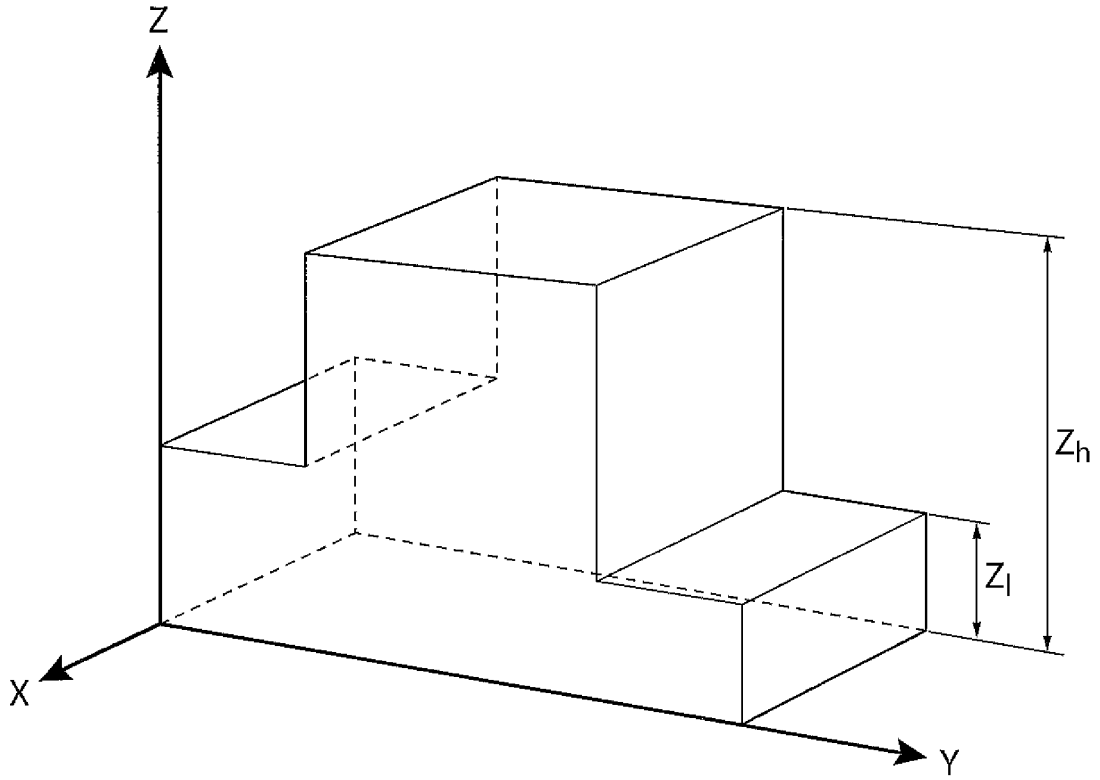


Fig.6

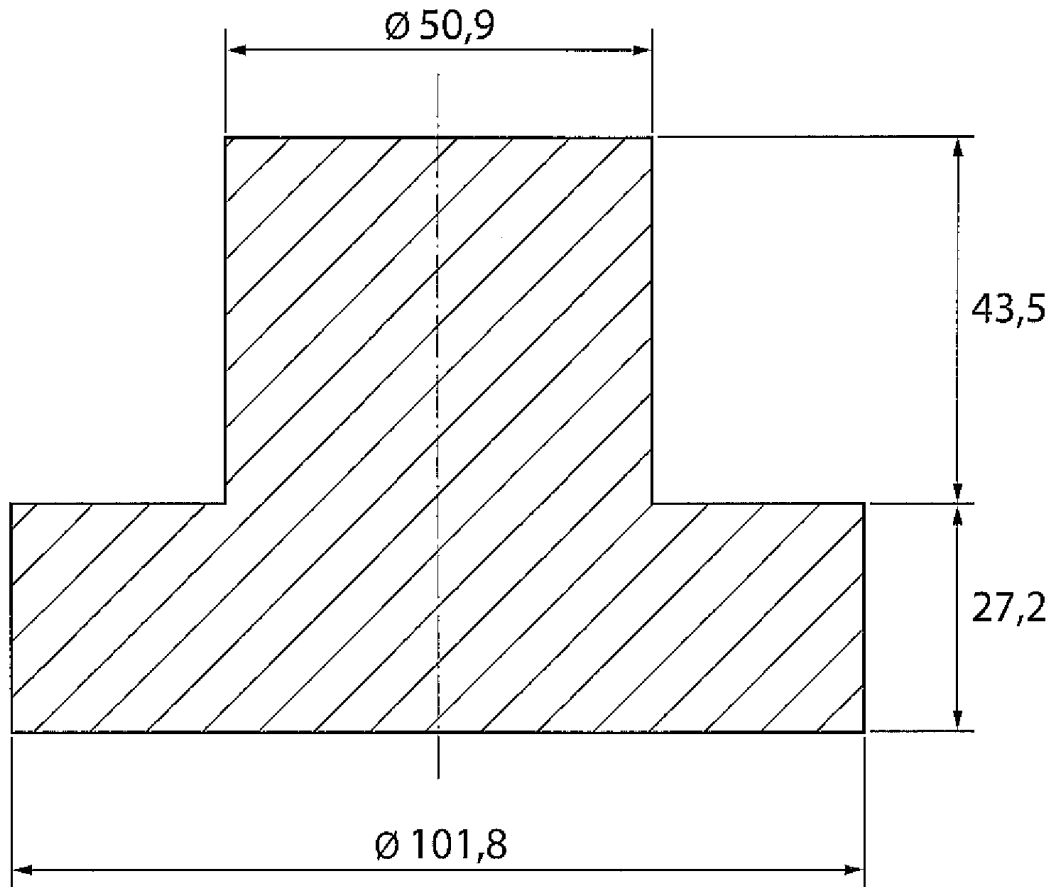


Fig.7a

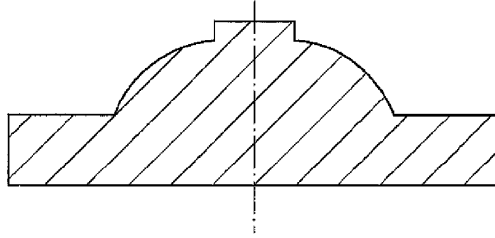


Fig.7b

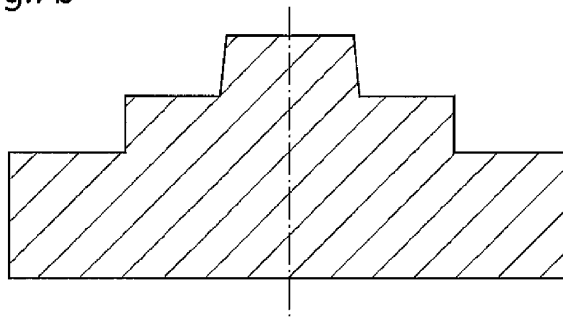


Fig.7c

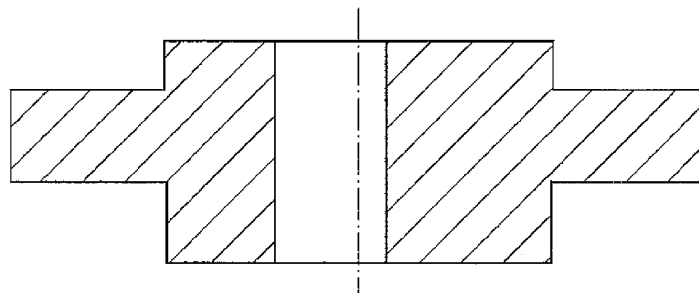


Fig.7d

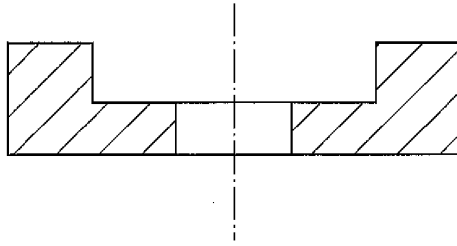


Fig.7e

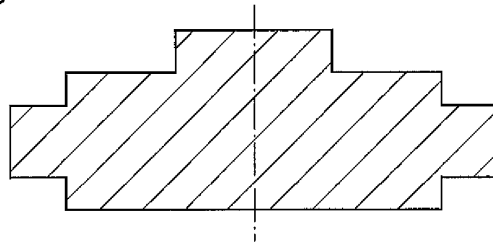


Fig.7f

