

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**FORMULAÇÕES DE METAL**".

A presente invenção refere-se a formulações compreendendo materiais duros pulverulentos e metais aglutinantes pulverulentos são usados industrialmente para produzir, entre outras coisas, materiais duros cimentados ou pós de vaporização para revestimento de superfície. No caso de carburetos, de longe o carbureto mais frequentemente usado é o carbureto de tungstênio; outros tais como carbureto de titânio, vanádio, cromo, tântalo e nióbio ou suas misturas um com o outro ou com carbureto de tungstênio são geralmente usados apenas como aditivos. É também possível usar nitretos. Cobalto é de longe o metal aglutinante mais frequentemente usado, mas sistemas aglutinantes compreendendo 2 ou 3 elementos dentre Fe, Co e Ni são também usados; em pós de vaporização também, por exemplo, Mn, Al, Cr. Aditivos inorgânicos possíveis adicionais são pós de metal tais como tungstênio, molibdênio, e também carbono elementar. Se material duro cimentado contém carbonitreto de titânio ao invés de carbureto de tungstênio como componente principal, é referido como "**cermet**". Outros materiais duros possíveis são os boretos.

Como metal aglutinante em materiais duros cimentados e pós de vaporização, uso é geralmente feito de cobalto, mas níquel ou uma liga de Fe, Co e Ni pode também ser usado. Em todos os casos, a fase de aglutinante depois de sinterização ou vaporização térmica contém proporções de, por exemplo, tungstênio, cromo, molibdênio e carbono derivado do material duro como um resultado de permuta de elementos com a fase de carbureto em sinterização de fase líquida ou fusão. Metais aglutinantes pulverulentos usados são ou pós de elemento tais como pós de ferro, níquel ou cobalto ou então pós de liga.

A fase de aglutinante de pós de vaporização pode compreender não apenas os elementos acima mencionados e aditivos inorgânicos mas também outros elementos tais como Al, terrosos raros, ítrio.

Durante as décadas, uma ocorrência aumentada estatisticamente significativa de fibrose pulmonar possuindo um padrão de aparecimento

específico foi observada na indústria de materiais duros cimentados e foi associada com manuseio de material duro cimentado do tipo pó ou manuseio de formulações do tipo pó para produção de material duro cimentado. Uma doença é também referida como "pulmão de carbureto cimentado" e foi e é tema de numerosos estudos e publicações epidemiológicas. Na produção costumeira de material duro cimentado através de processos de produção metalúrgica de pó, isto é, prensagem e sinterização de formulações de material duro/aglutinante pulverulento, pós respiráveis são liberados devido à natureza do processo. Se o material duro cimentado é trabalhado à máquina através de moagem no estado sinterizado ou pré-sinterizado, pós respiráveis ("poeiras de moagem") muito finos são também formados.

Vaporização térmica de pós de vaporização contendo carbureto também resulta em formação de pós muito finos ("vaporização excessiva").

Foi também constatado desde cerca de 5 anos atrás que pós de material duro cimentado adicionalmente possuem um efeito tóxico agudo em ratos depois de inalação se a concentração é alta o bastante. O mecanismo preciso de ação não foi constatado até agora. Os dois componentes carbureto de tungstênio e cobalto não possuem este efeito sozinhos. Nos interesses de melhora de higiene ocupacional, nesse sentido é por esse motivo forte o interesse em elucidar o mecanismo de ação e em substitutos que não possuem um efeito tóxico agudo ou possuem um efeito tóxico agudo grandemente reduzido.

Foi um objetivo da presente invenção fornecer cobalto em uma formulação que reduz a toxicidade de inalação tanto durante vaporização térmica da formulação quanto durante mecanismo de moagem de partes de material duro cimentado pré-sinterizado ("mecanismo cinzento") e materiais duros cimentados. Este objetivo é obtido por uma formulação compreendendo pelo menos um pó de material duro e pelo menos 2 pós de metal aglutinante, caracterizada pelo fato de que todo o cobalto está presente no primeiro pó de metal aglutinante e é pré-temperado com um ou mais elementos dos grupos 3 a 8 da tabela Periódica dos Elementos e pelo menos um pó de metal aglutinante adicional do grupo consistindo em pós dos elementos Fe,

Ni, Al, Mn, Cr e ligas destes elementos um com o outro está presente e os pós de metal aglutinante adicionais não contêm qualquer cobalto em forma não pré-temperada.

5 Foi surpreendentemente constatado que o efeito tóxico agudo de formulações do tipo pó de carbureto de tungstênio com cobalto é com base em um fenômeno de corrosão eletroquímica que resulta em biodisponibilidade aumentada do cobalto depois de inalação.

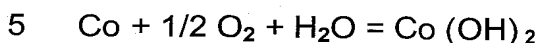
10 Além disso, foi surpreendentemente constatado que cobalto como metal aglutinante em formulações de material duro/aglutinante perde sua toxicidade de inalação quando ele é pré-temperado com ferro ou outro elemento de grupos 3 a 8 (grupos de transição IIIa a VIIIa) da tabela Periódica dos Elementos, mas não quando estes estão presentes em forma não-temperada ao longo do cobalto. Em princípio, todos os metais que estão posicionados à esquerda do cobalto na Tabela Periódica e estão de preferência localizados no mesmo período produzem uma redução na tendência de corrosão como um resultado de seu caráter menos nobre enquanto elementos que são mais nobres, por exemplo cobre, possuem o efeito oposto, que pode até ser confirmado no caso de cobre em liga que está presente como uma fase adicional.

20 O parceiro de temperamento de cobalto no primeiro pó de metal aglutinante é vantajosamente um elemento do quarto período e de grupos 3 a 8 da tabela Periódica. O parceiro de temperamento de cobalto no primeiro pó de metal aglutinante é particularmente, vantajosamente um elemento selecionado do grupo consistindo em Fe, Ni, Cr, Mn, Ti e Al. O primeiro pó de metal aglutinante pode também conter elementos adicionais tais como alumínio e/ou cobre.

30 Além do pó de metal aglutinante, outros metais aglutinantes são geralmente necessários. Estes são particularmente vantajosamente selecionados do grupo consistindo em pós de ferro, pós de níquel, pós de liga de FeNi e pós de liga de FeNi pré-temperada.

O material duro é geralmente carbureto de titânio, carbureto de vanádio, carbureto de molibdênio, carbureto de tungstênio ou uma mistura

destes um com o outro. Estes compostos são também conhecidos como catalisadores para a redução de oxigênio e desta forma como catalisadores para a oxidação de metais em veículos aquosos através do mecanismo de redução de oxigênio:



No caso de pós de vaporização, pelo menos um pó de metal adicionado adicional pode conter Fe, Ni e, por exemplo, elementos adicionais tais como Al, Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, mas nenhum cobalto exceto na faixa de impurezas inevitáveis e não pretendidas.

10 O primeiro, pó de metal aglutinante contendo cobalto e completamente temperado de preferência contém de 10% em peso a 50% em peso de cobalto. Preferência particular é dada a uma relação de ferro para cobalto de 1:1 ou mais. Composições adequadas são, por exemplo, FeCo 50/50, FeCoNi 90/5/5. Este pó pode, adicionalmente, conter elementos adicionais
15 do grupo de ferro.

O pó ou pós de metal aglutinante adicionais que não contêm qualquer cobalto em forma não pré-temperada é/são de preferência com base em ferro ou níquel, isto é, a soma do conteúdo de ferro e níquel é pelo menos 50%. O restante do pó ou pós adicionais compreende um total de
20 pelo menos 50% de ferro e níquel. Como pós de metal aglutinante adicionais, é vantajoso usar pós de liga da composição: por exemplo, pós de FeNi contendo até 30% de Fe, FeNi 50/50, FeNi 95/5.

A relação de peso do primeiro pó de metal aglutinante para o pó ou pós adicionais é de preferência de 1:10 até 10:1, mas particularmente de
25 preferência de 1:5 até 5:1. Uma pessoa versada na técnica pode escolher as relações requeridas com base na estequiometria desejada e nos pós de liga disponíveis.

Os pós de metal aglutinante adicionais, vantajosamente possuem uma área de superfície de BET de mais do que 0,3 m²/g, mais vantajosamente maior do que 0,5 m²/g, em particular maior do que 1 m²/g.
30

Na indústria de material duro cimentado e pó de vaporização, o uso de pós pré-temperados que contêm dois ou mais elementos do grupo

consistindo em Fe, Co, Ni e representam a composição da fase de aglutinante com relação a estes elementos, é técnica anterior como é o uso de dois ou três pós de elemento para produção desta formulação. Embora a última variante não reduza a toxicidade, a toxicidade é reduzida ou eliminada através de temperamento completo do sistema aglutinante. Tais pós de liga de redução de hidrogênio de óxidos ou outros compostos são comercialmente disponíveis, mas possuem desvantagens consideráveis comparados aos pós de elemento, por exemplo conteúdos de oxigênio elevados e fraca prensabilidade. Pós de Ni e Fe em particular podem ser produzidos pelo processo de carbonila e produz muitos conteúdos de oxigênio baixos uma vez que a redução potencial de monóxido de carbono é maior do que aquela do hidrogênio que é geralmente empregado para produção de pós de liga finos possuindo áreas de superfície específicas de mais do que 1 m²/g.

As formulações são vantajosas por esse motivo, por exemplo, formulações que são obtidas através de um processo para produção de uma mistura de material duro/aglutinante por uso de a) pelo menos um pó pré-temperado selecionado do grupo consistindo em ferro/cobalto e ferro/níquel/cobalto; b) pelo menos um pó de elemento selecionado do grupo consistindo em ferro e níquel ou um pó pré-temperado selecionado do grupo consistindo em ferro/níquel que é diferente de componente a); c) pó de material duro, onde a composição total dos componentes a) e b) juntos contém um máximo de 90% de cobalto e um máximo de 70% em peso de níquel. O conteúdo de ferro é vantajosamente pelo menos 10% em peso.

Em uma modalidade vantajosa da invenção, é um processo para produção de uma mistura de material duro/aglutinante de acordo com a reivindicação 1, na qual a composição total do aglutinante é max. 90% em peso de Co, max. 70% em peso de Ni e pelo menos 10% em peso de Fe, onde o conteúdo de ferro satisfaz a desigualdade

$$Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \cdot 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \cdot 70\%}{(\%Co + \%Ni)}$$

(onde Fe: conteúdo de ferro em % em peso, %Co: conteúdo de cobalto em % em peso, %Ni: conteúdo de níquel em % em peso),

e pelo menos dois pós aglutinantes são usados, um pó aglutinante é inferior em ferro do que a composição total do aglutinante e o outro pó aglutinante é mais rico em ferro do que a composição total do aglutinante e pelo menos um pó aglutinante é pré-temperado de pelo menos dois elementos selecionados do grupo consistindo em ferro, níquel e cobalto.

Uma vez que permuta química entre a fase de aglutinante e a fase de carbureto e entre as partículas de fusão dos pós de metal aglutinante ocorre durante vaporização térmica e também durante sinterização de fase líquida de formulações prensadas para produção de materiais duros cimentados, é suficiente usar pós de elemento de um ponto de vista material, enquanto de um ponto de vista toxicológico, de acordo com os exemplos acima é suficiente para pré-temperar apenas o conteúdo de cobalto com um conteúdo de ferro, níquel, manganês, cromo ou titânio mínimo e o restante da composição total desejada da fase de metal aglutinante, por meio do que, por exemplo, o conteúdo de ferro e/ou níquel ou conteúdo de metais adicionais é estabelecido, na forma do correspondente pó de elemento ou, por exemplo, um pó de liga de FeNi.

Este novo procedimento na produção de formulações torna possível satisfazer ambos os aspectos (conteúdo toxicológico e de oxigênio ou controle do conteúdo de carbono depois de sinterização). É também vantajoso que a prensabilidade seja significativamente melhorada pelo uso parcial apenas de pós pré-temperados comparado ao uso exclusivo de pós pré-temperados.

Formulações tal como mostrado na tabela 1, na qual o primeiro e segundo pós de metal aglutinante estão presentes em uma relação de 1:1, são por esse motivo particularmente vantajosas:

Tabela 1:

Nº	Composição do primeiro pó de metal aglutinante	Relação dos elementos da liga do primeiro pó de metal aglutinante	Composição do pó de metal aglutinante adicional	Relação dos elementos da liga do segundo pó de metal aglutinante
1.01	FeCo	50:50	FeNi	30:70
1.02	FeCoNi	90:5:5	FeNi	30:70
1.03	FeCo	50:50	FeNi	50:50
1.04	FeCoNi	90:5:5	FeNi	50:50
1.05	FeCo	50:50	FeNi	95:5
1.06	FeCoNi	90:5:5	FeNi	95:5
1.07	CrCo	50:50	FeNi	30:70
1.08	CrCoNi	90:5:5	FeNi	30:70
1.09	CrCo	50:50	FeNi	50:50
1.10	CrCoNi	90:5:5	FeNi	50:50
1.11	CrCo	50:50	FeNi	95:5
1.12	CrCoNi	90:5:5	FeNi	95:5
1.13	MnCo	50:50	FeNi	30:70
1.14	MnCoNi	90:5:5	FeNi	30:70
1.15	MnCo	50:50	FeNi	50:50
1.16	MnCoNi	90:5:5	FeNi	50:50
1.17	MnCo	50:50	FeNi	95:5
1.18	MnCoNi	90:5:5	FeNi	95:5
1.19	TiCo	50:50	FeNi	30:70
1.20	TiCoNi	90:5:5	FeNi	30:70
1.21	TiCo	50:50	FeNi	50:50
1.22	TiCoNi	90:5:5	FeNi	50:50
1.23	TiCo	50:50	FeNi	95:5
1.24	TiCoNi	90:5:5	FeNi	95:5
1.25	AlCo	50:50	FeNi	30:70

Tabela 1 - continuação

Nº	Composição do primeiro pó de metal aglutinante	Relação dos elementos da liga do primeiro pó de metal aglutinante	Composição do pó de metal aglutinante adicional	Relação dos elementos da liga do segundo pó de metal aglutinante
1.26	AlCoNi	90:5:5	FeNi	30:70
1.27	AlCo	50:50	FeNi	50:50
1.28	AlCoNi	90:5:5	FeNi	50:50
1.29	AlCo	50:50	FeNi	95:5
1.30	AlCoNi	90:5:5	FeNi	95:5
1.31	VCo	50:50	FeNi	30:70
1.32	VCoNi	90:5:5	FeNi	30:70
1.33	VCo	50:50	FeNi	50:50
1.34	VCoNi	90:5:5	FeNi	50:50
1.35	VCo	50:50	FeNi	95:5
1.36	VCoNi	90:5:5	FeNi	95:5
1.37	FeCoNi	40:20:40	FeNi	50:50
1.38	FeCoNi	40:20:40	Ni	100
1.39	FeCoNi	40:20:40	Fe	100
1.40	CrCoNi	40:20:40	FeNi	50:50
1.41	CrCoNi	40:20:40	Ni	100
1.42	CrCoNi	40:20:40	Fe	100
1.43	MnCoNi	40:20:40	FeNi	50:50
1.44	MnCoNi	40:20:40	Ni	100
1.45	MnCoNi	40:20:40	Fe	100
1.46	TiCoNi	40:20:40	FeNi	50:50
1.47	TiCoNi	40:20:40	Ni	100
1.48	TiCoNi	40:20:40	Fe	100
1.49	AlCoNi	40:20:40	FeNi	50:50
1.50	AlCoNi	40:20:40	Ni	100

Tabela 1 - continuação

Nº	Composição do primeiro pó de metal aglutinante	Relação dos elementos da liga do primeiro pó de metal aglutinante	Composição do pó de metal aglutinante adicional	Relação dos elementos da liga do segundo pó de metal aglutinante
1.51	AlCoNi	40:20:40	Fe	100
1.52	VCoNi	40:20:40	FeNi	50:50
1.53	VCoNi	40:20:40	Ni	100
1.54	VCoNi	40:20:40	Fe	100

Preferência é também dada a formulações das Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: A tabela 2 mostra 54 formulações possuindo os números 2.01 a 2.54 cujo primeiro pó de metal aglutinante, pó de metal aglutinante adicional e relações dos elementos da liga do primeiro pó de metal aglutinante e do segundo pó de metal aglutinante são idênticos àqueles da tabela 1, com o primeiro pó de metal aglutinante e o pó de metal aglutinante adicional estando presentes em uma relação de 1:2. Isto significa que no caso da formulação 2.01, o primeiro pó de liga é FeCo 50/50, o pó de liga adicional é FeNi 30/70 e a relação de FeCo para FeNi é 1:2.

Tabela 3: A tabela 3 mostra 54 formulações possuindo os números 3.01 a 3.54 cujo primeiro pó de metal aglutinante, pó de metal aglutinante adicional e relações dos elementos da liga do primeiro pó de metal aglutinante e do segundo pó de metal aglutinante são idênticos àqueles da tabela 1, com o primeiro pó de metal aglutinante e o pó de metal aglutinante adicional estando presentes em uma relação de 2:1. Isto significa que no caso da formulação 3.01, o primeiro pó de liga é FeCo 50/50, o pó de liga adicional é FeNi 30/70 e a relação de FeCo para FeNi é 2:1.

A presente invenção por esse motivo fornece formulações de metal compreendendo pelo menos um pó de material duro e pelo menos 2 pó de metal aglutinante, caracterizadas pelo fato de que todo o cobalto está presente no primeiro pó de metal aglutinante e é pré-temperado com um ou mais elementos dos grupos 3 a 8 da tabela Periódica dos Elementos que são elementos do quarto período e pelo menos um pó de metal aglutinante

adicional do grupo consistindo em pós dos elementos Fe, Ni, Al, Mn, Cr e ligas destes elementos um com o outro está presente e os pós de metal aglutinante adicionais não contêm qualquer cobalto em forma não pré-temperada;

- 5 ou formulações de metal compreendendo pelo menos um pó de material duro e pelo menos 2 pós de metal aglutinante, caracterizadas pelo fato de que todo o cobalto está presente no primeiro pó de metal aglutinante e é pré-temperado com um ou mais elementos dos grupos 3 a 8 da tabela Periódica dos Elementos e pelo menos um pó de metal aglutinante adicional do grupo
- 10 consistindo em pós dos elementos Fe, Ni, Al, Mn, Cr e ligas destes elementos um com o outro está presente e os pós de metal aglutinante adicionais não contêm qualquer cobalto em forma não pré-temperada, onde o potencial de corrosão livre entre o material duro e o primeiro pó de metal aglutinante, medido em água saturada de ar em pressão atmosférica e temperatura ambiente,
- 15 é menos do que 0,300 volt (de preferência menos do que 0,280 volt), com o material duro possuindo a polaridade positiva;
- ou formulações de metal compreendendo pelo menos um pó de material duro e pelo menos 2 pós de metal aglutinante, caracterizadas pelo fato de que todo o cobalto está presente no primeiro pó de metal aglutinante e é pré-
- 20 temperado com um ou mais elementos dos grupos 3 a 8 da tabela Periódica dos Elementos e pelo menos um pó de metal aglutinante adicional selecionado do grupo consistindo em pós de ferro, pós de níquel, pós de liga de FeNi e pós pré-temperados de liga de FeNi é usado e os pós de metal aglutinante adicionais não contêm qualquer cobalto em forma não pré-
- 25 temperada. Em todas estas três formulações de metal acima, o material duro presente pode ser, em particular, carbureto de titânio, carbureto de vanádio, carbureto de molibdênio ou carbureto de tungstênio, que vantajosamente possui uma área de superfície de BET de mais do que 0,3 m²/g, de preferência maior do que 0,5 m²/g, particularmente de preferência maior do que 1
- 30 m²/g.

Em modalidades adicionais da invenção, o parceiro de temperamento do cobalto no primeiro pó de metal aglutinante nas formulações de

metal acima é um elemento do quarto período;

ou o parceiro de temperamento do cobalto no primeiro pó de metal aglutinante nas formulações de metal acima é um elemento selecionado do grupo consistindo em Fe, Ni, Cr, Mn, Ti e Al;

- 5 ou o primeiro pó de metal aglutinante nas formulações de metal acima pode conter elementos temperados adicionais, com alumínio e/ou cobre (Cu) sendo capazes de serem usados como elementos adicionais.

Em modalidades adicionais da presente invenção, um ou mais pós de metal aglutinante adicionais selecionados do grupo consistindo em
10 pós de ferro, pós de níquel, pós de liga de FeNi e pós pré-temperados de liga de FeNi estão presentes além do primeiro pó de metal aglutinante.

Em todas estas formulações de metal acima, o potencial de corrosão livre entre o material duro e o primeiro pó de metal aglutinante, medido em água saturada de ar em pressão atmosférica e temperatura ambiente, é
15 menos do que 0,300 volt, com o material duro possuindo a polaridade positiva.

Materiais duros os quais podem estar presentes são, em particular, carbureto de titânio, carbureto de vanádio, carbureto de molibdênio ou carbureto de tungstênio, que vantajosamente possuem uma área de superfície de BET de mais do que 0,3 m²/g, de preferência maior do que 0,5 m²/g,
20 particularmente de preferência maior do que 1 m²/g.

Em todas as tais formulações de metal, a relação de peso do primeiro pó de metal aglutinante para o pó ou pós de metal aglutinante adicional é vantajosamente de 1:10 até 10:1.

- 25 Todas as tais formulações de metal podem vantajosamente conter: a) pelo menos um pó pré-temperado selecionado do grupo consistindo em ferro/cobalto e ferro/níquel/cobalto; b) pelo menos um pó de elemento selecionado do grupo consistindo em ferro e níquel ou um pó pré-temperado compreendendo ferro e níquel que é diferente de componente a); c) pó de
30 material duro, onde a composição total dos componentes a) e b) juntos contém um máximo de 90% de cobalto e um máximo de 70% em peso de níquel. Em uma tal formulação de metal, o conteúdo de ferro é vantajosamente

pelo menos 10% em peso.

Em uma tal formulação de metal, a composição total do aglutinante é vantajosamente max. 90% em peso de Co, max. 70% em peso de Ni, e pelo menos 10% em peso de Fe, onde o conteúdo de ferro satisfaz a

- 5
$$Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \bullet 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \bullet 70\%}{(\%Co + \%Ni)}$$
 desigualdade (onde Fe: conteúdo de ferro em % em peso, %Co: conteúdo de cobalto em % em peso, %Ni: conteúdo de níquel em % em peso) e pelo menos dois pós aglutinantes dos quais um pó aglutinante é inferior em ferro do que a composição total do aglutinante e o outro pó aglutinante é mais rico em ferro do que a composição total do aglutinante e pelo menos um pó aglutinante é pré-temperado de
- 10 pelo menos dois elementos selecionados do grupo consistindo em ferro, níquel e cobalto são usados.

- Tais formulações de metal são vantajosas para várias aplicações e tais formulações de metal podem ser usadas para produção de material
- 15 duro cimentado ou para produção de aglomerados sinterizados porosos.

Tal aglomerado poroso pode ser obtido através de sinterização sem prensagem de uma das formulações de metal acima.

- Pós de vaporização térmica contendo um tal aglomerado poroso que pode ser obtido através de sinterização sem prensagem de uma das
- 20 formulações de metal acima e contém Al, ítrio e/ou pós raros são também adequados.

- A presente invenção além disso fornece um método de controle do efeito tóxico de formulações de metal contendo cobalto, caracterizado pelo fato de que uma das formulações de metal acima, vantajosamente
- 25 formulações de metal tais como mostradas nas tabelas 1 a 3, é usada para produção de material duro cimentado ou aglomerados sinterizados porosos.

- Em geral, a presente invenção fornece um método de controle do efeito tóxico de formulações de metal contendo cobalto, que é caracterizado pelo fato de que o cobalto é pré-temperado com um ou mais elementos
- 30 dos grupos 3 a 8 da tabela Periódica dos Elementos na formulação de metal.

A presente invenção por esse motivo também fornece um méto-

do de controle do efeito tóxico de formulações de metal contendo cobalto, no qual uma formulação de metal de acordo com a invenção, um aglomerado poroso de acordo com a invenção ou um pó de vaporização térmico de acordo com a invenção é usado para produção de corpos moldados ou revestimentos. No método de controle do efeito tóxico de formulações de metal contendo cobalto, o efeito toxicológico é, em particular, fibrose pulmonar e/ou a doença pulmão de carbureto cimentado.

Uma vez que a alta biodisponibilidade de cobalto é com base em um fenômeno de corrosão eletroquímica, o potencial de corrosão livre entre o material duro e o primeiro pó de metal aglutinante, medido em água saturada de ar em pressão atmosférica e temperatura ambiente, é, de acordo com a invenção, menos do que 0,380 volt, de preferência menos do que 0,330 volt, em particular menos do que 0,300 e muito particularmente vantajosamente menos do que 0,280 volt, com carbureto de tungstênio possuindo a polaridade positiva. A figura 1 esquematicamente mostra a estrutura experimental usada. Número de referência 1 denota o eletrodo positivo composto de carbureto de tungstênio (ou outro material duro), 2 denota o eletrodo negativo composto do metal aglutinante, por exemplo cobalto ou a formulação de metal aglutinante de acordo com a invenção, 3 denota o veículo de reação, água de torneira saturada de ar.

No entanto, a voltagem de contato surpreendentemente diminui quando o cobalto é temperado com ferro, embora ferro seja menos nobre do que cobalto. A razão para este fenômeno não é conhecida. É fácil observar que o potencial de corrosão livre decrescente resulta na condução da força diminuída do fenômeno de corrosão ou corrosão procedendo mais lentamente, e a biodisponibilidade também diminuindo. O potencial de corrosão livre da estrutura de medição descrita no exemplo 4 pode por esse motivo servir como um indicador da toxicidade de inalação de uma formulação de material duro/metal aglutinante que deve ser esperada. Um indicador adicional da toxicidade de inalação a ser esperada é a quantidade de metal aglutinante dissolvido que entra em solução assim como um elemento de contato correspondente está em contato com água na presença de oxigênio durante um

período de tempo definido.

A causa do fenômeno de toxicidade de inalação, que pode apenas ser explicado por um alto grau de interação do organismo com o pó inalado, tem que ser uma sinergia entre os dois componentes cobalto e material duro, uma vez que qualquer um deles sozinhos foi constatado não exibir este comportamento, que é conhecido da literatura. Além disso, uma vez que uma dependência na intensidade de contato geométrico dos dois componentes foi constatado na presente invenção, uma biodisponibilidade aumentada causada por corrosão parece ser a explicação provável para o efeito toxicológico. Material duro cimentado tem sido por muito tempo conhecido como um elemento de corrosão de contato. Por exemplo, é conhecido que fluidos de resfriamento com base em água como são usados para a moagem de materiais duros cimentados preferencialmente dissolvem cobalto do material duro cimentado. A tese por Megede (Universität Frankfurt a. Main, 1985) examina o mecanismo em detalhe: cobalto corrói na presença de água e oxigênio pelo princípio de redução de oxigênio e forma uma camada de hidróxido que possui um passivamento de efeito na superfície. Carbureto de tungstênio catalisa a transferência de elétron na formação do ânion de hidróxido, de modo que corrosão seja grandemente acelerada e prossiga topotaticamente. O passivamento de efeito da camada de hidróxido é desta forma enfraquecido. Isto também explica por que carbureto de tungstênio mas nenhum cobalto é encontrado em seções de pulmões de carbureto cimentado - o cobalto foi obviamente corroído e reabsorvido de um modo acelerado. A biodisponibilidade aumentada resultante de cobalto em doses/concentrações pequenas resulta em distúrbios crônicos (fibrose pulmonar ou "pulmão de carbureto cimentado"), e no caso de altas concentrações a fenômenos tóxicos agudos. A biodisponibilidade de cobalto possui um efeito negativo no organismo que não foi completamente elucidado até agora. Tentativas em explicações incluem adição de cobalto iônico ao DNA ou estabilização de espécies de oxigênio reativo tais como o ânion de hiperóxido por formação de complexo, pelo qual cobalto é conhecido.

No caso de materiais duros cimentados e pós de vaporização

carbídicos, a resistência de corrosão, que é determinada pelo ataque químico no aglutinante, pode ser melhorada por adição de carbureto de Cr ou metal de Cr à formulação. Em ambos os casos, o Cr está parcialmente presente em forma temperada no aglutinante depois de sinterização ou vaporização

5 térmica. Se a concentração de Cr no aglutinante é suficientemente alta, que pode ser controlada por meio do equilíbrio de carbono, o material duro cimentado ou a camada de vaporização é então consideravelmente mais resistente à corrosão, do que pode ser concluído que o pó no caso de moagem de tais materiais duros cimentados ou da supervaporização tem que ser

10 significativamente menos tóxico do que WC-Co puro. Uma melhora adicional na resistência de corrosão pode ser obtida através de substituição parcial do cobalto por níquel, que é também prática industrial no caso de material duro cimentado.

Em conclusão, a ação tóxica aguda de pós de material duro cimentado pode ser correlacionada com as taxas de corrosão na presença de

15 água e oxigênio. O potencial de corrosão livre pode ser reduzido através de temperamento do cobalto com, por exemplo, ferro, como um resultado do que uma formulação contendo cobalto, na qual o cobalto é pré-temperado com ferro, é tóxico de inalação significativamente menos agudo. Isto é sustentado pela descoberta de que materiais duros cimentados cuja fase de

20 aglutinante contém cobalto e ferro possuem uma melhor resistência de corrosão contra ácidos oxidantes na presença de ar do que materiais ligados puramente a cobalto (TU Wien, thesis by Wittmann, 2002).

Pode ser predito que alguns intermediários na produção de material duro cimentado serão tóxicos particularmente de inalação, incluindo,

25 em particular, o pó do mecanismo de moagem das partes de material duro cimentado pré-sinterizado ("mecanismo cinzento"). Aqui, a formulação é prensada e sinterizada em uma temperatura abaixo do eutético de fusão ("pré-sinterização") de modo que força mecânica suficiente para o corpo sinterizado a ser trabalhado à máquina através de moagem é obtida como um

30 resultado de pontes sinterizadas. Neste estado, o corpo sinterizado é ainda poroso, já não contém quaisquer aditivos orgânicos e os pós usados ainda

não equilibraram-se na formulação, de modo que cobalto está ainda largamente presente em forma elementar. Este combinado com a estrutura porosa do pó de moagem significa que uma toxicidade de inalação muito alta deve ser esperada. Até no caso onde não apenas pó de metal de cobalto mas também pó de metal de ferro foi usado para produção da formulação, nenhuma redução na toxicidade pode ser esperada uma vez que virtualmente nenhuma interdifusão (= formação de liga) entre partículas de cobalto e ferro ocorre durante pré-sinterização.

Pós de vaporização sinterizados de formulações granuladas são difíceis de dispersar no ar por causa de seu tamanho, mas os finos respiráveis formados como um resultado de fricção interna durante manuseio dos pós são muito tóxicos (veja exemplo 1e).

As formulações de acordo com a invenção podem, por exemplo, ser usadas para produção de material duro cimentado ou aglomerados sinterizados porosos, com os aglomerados sinterizados porosos sendo capazes de ser vantajosamente usados em pós de vaporização térmica. Materiais duros cimentados possuindo sistemas aglutinantes com base em FeCoNi, em particular, propostos, dependendo da composição, vantagens técnicas sobre materiais puramente ligados a cobalto em muitas aplicações e são por esse motivo vantajosos de acordo com a invenção.

Pó pré-temperado é, de acordo com a invenção, um pó de metal que contém a composição do aglutinante em respeito dos conteúdos de Fe, Co e Ni em forma atômicamente dispersada em cada partícula de pó. Pós pré-temperados dentro do sentido da invenção podem ser pós de liga atomizados dos pós de fusão ou liga obteníveis por precipitação e redução, por exemplo tal como descrito em US-B-6554885, EP-A-1079950 e nos documentos citados nesse contexto, ou ser produzidos por outros processos que são adequados em princípio, por exemplo, processos de carbonila, processos de plasma, CVD, etc., com pós de liga obteníveis por precipitação e redução, por exemplo tal como descrito em US-B-6554885, EP-A-1079950 e nos documentos citados nesse contexto, sendo vantajosos. A produção de pós de vaporização carbídicos corresponde à produção da formulação gra-

nulada na produção de materiais duros cimentados, mas os grânulos não são prensados mas, ao invés, sinterizados como tais em temperaturas ou abaixo ou levemente acima da temperatura de eutético mais baixa e em seguida classificados. Os aditivos orgânicos presentes são removidos na etapa. As partículas obtidas deste modo são ainda porosas e possuem cabos de sinterização entre as partículas representando a fase de metal aglutinante e os materiais duros.

Pós de vaporização podem conter outros elementos tais como Al, pós raros, ítrio, além dos elementos acima mencionados e aditivos inorgânicos na fase de aglutinante.

Formulações para produção de materiais duros cimentados e pós de vaporização geralmente contêm não apenas os constituintes inorgânicos acima mencionados mas também aditivos orgânicos tais como parafinas, polietileno glicóis, inibidores, que auxiliam no processamento e manuseio adicional mas já não estão presentes no material duro cimentado ou depois de ignição no pó de vaporização. Estas formulações podem ter sido granuladas, por exemplo, através de secagem por *spray*. É também possível para plastificantes tais como são usados em extrusão, por exemplo polietilenos e ceras de parafina, e agentes de ligação tais como ácidos carboxílicos e dispersantes estarem presentes.

Formulações industrialmente costumeiras compostas de materiais duros e metais aglutinantes sempre também contêm oxigênio, uma vez que a superfície dos pós torna-se revestida com água e hidróxidos como um resultado de manuseio no ar, moagem e mistura em líquidos aquosos e secagem subsequente. O oxigênio presente reage com o carbono presente nos carburetos ou em forma elementar na formulação durante tratamento térmico subsequente para formar monóxido de carbono e dióxido de carbono e desta forma prejudica o equilíbrio entre conteúdo de metal e conteúdo de carbono do corpo sinterizado ou do pó de vaporização que tem que ser mantido precisamente. Em geral, o conteúdo de oxigênio de uma formulação tem que ser mantido tão baixo quanto possível a fim de ser capaz de controlar o equilíbrio de metal/carbono melhor.

Exemplos

Todos os exemplos foram realizados como estudos de inalação tal como prescrito pelo EEC (anexo II.5.2.3) por Huntingdon Life Sciences Ltd., Cambridge, GB, no interesse do requerente. Os pós a serem examinados foram atomizados como aerosol e este foi soprado em uma câmara na qual 10 ratos estavam presentes. Concentrações de aerosol são relatadas em mg/l, e o tamanho de partícula médio em μm . Proporção $>7 \mu\text{m}$ em porcentagem; horas são abreviadas para h. A concentração de pó e a distribuição de tamanho das partículas na câmara foram determinadas (Marple Cascade Impactor Mod. 298, manufaturado por Graseby Andersen Inc, Atlanta, Georgia). Depois de 4 h, o número de ratos mortos ou morrendo foi determinado e o número total é relatado como mortalidade.

Exemplo 1) Toxicidade de inalação de formulações de WC/Co

a) Um compósito de carbureto de tungstênio-cobalto foi produzido tal como descrito em WO 01/46484 A1. Ele continha 10% de cobalto. Este compósito possui contato muito íntimo entre as partículas de cobalto e carbureto de tungstênio. O resultado do experimento de inalação em uma concentração de 0,25 mg/l foi uma taxa de mortalidade de 100%. O tamanho de partícula médio na câmara foi 2,5 μm com 90% das partículas abaixo de 7 μm .

b) Uma mistura de carbureto de tungstênio com pó de metal de cobalto que continha 10 por cento em peso de cobalto foi produzida, e o experimento de inalação foi repetido em três concentrações:

Concentração eficaz	Taxa de mortalidade	Tamanho de partícula médio	Proporção $< 7 \mu\text{m}$
0,24	30	4	75
0,52	100	4,2	74

c) Uma mistura de cobalto com carbureto de tungstênio que continha 6% de cobalto foi produzida. Os resultados do experimento de inalação em uma concentração de aerosol eficaz de 0,26 mg/l foram: 0%, mas 20% de 3 dias depois da introdução de aerosol na câmara foram parados. O tamanho de partícula médio foi 3,8 μm , e 79% de todas as partículas foram $< 7 \mu\text{m}$.

- d) Uma mistura de carbureto de tungstênio com cobalto que continha 10% de cobalto foi moída e misturada como uma dispersão em hexano durante 4 h. 1 h depois que a moagem foi concluída, cera de parafina foi adicionada de modo que uma proporção de 2% em peso de parafina na formulação, com base no conteúdo de sólidos, originou-se. Depois de moagem e mistura durante 4 h, o hexano foi removido por destilação a vácuo, de modo que um pó contendo de parafina foi formado. Experimentos de inalação usando isto foram realizados em três concentrações de aerosol, produzindo os seguintes resultados:

Conc. de aerosol eficaz	Taxa de mortalidade	Tamanho de partícula médio	Proporção < 7 µm
0,24	0%	3,2	87
1,08	20%	4,2	83

- e) Um pó de carbureto de tungstênio-cobalto sinterizado poroso contendo 17% de cobalto e possuindo uma distribuição de tamanho de partícula estabelecida na faixa de 5 a 30 µm foi examinado no teste de inalação, produzindo o seguinte resultado: concentração de aerosol eficaz flutuantes na faixa de 1,01 a 0,93 mg/l, taxa de mortalidade de 60%, tamanho de partícula médio na câmara medida na faixa de 5,2 a 5,6 µm, cerca de 20% das partículas < 7 µm.

Os resultados mostram que a toxicidade de inalação de formulações de WC/Co depende de vários fatores influentes.

- A toxicidade mais alta é mostrada pelo exemplo a). Devido ao modo no qual ela é produzida, ela produz uma medição máxima de contatos entre as partículas de cobalto e a partículas de carbureto de tungstênio.

O exemplo b), que como uma mistura de pó possui muito poucos contatos entre partículas de cobalto e partículas de WC, é menos tóxico.

- O exemplo c) também exhibe, como uma mistura de pó mas com um conteúdo de cobalto reduzido, um efeito reduzido mais uma vez.

O exemplo d), realizado usando 2 concentrações, mostra um efeito tóxico reduzido adicional. Uma vez que o contato entre as partículas

de cobalto e as partículas de carbureto de tungstênio seria muito intensivo devido à moagem por atritor, a toxicidade reduzida é atribuída à hidrofobicização pela cera de parafina presente (2% em peso correspondente a 25% em volume).

- 5 O exemplo e) mostra a toxicidade de um pó típico para vaporização térmica. Deve ser notado aqui que apenas parte do pó pode entrar nos pulmões por causa das partículas comparativamente toscas mas uma mortalidade significativa no entanto ocorre.

Quando os Exemplos a) a f) são comparados, pode ser observado que, além da capacidade de entrar nos pulmões e qualquer conteúdo de agentes de hidrofobicização, a intensidade de contato entre Co e WC é o principal parâmetro influente no grau de toxicidade de inalação.

Exemplo 2) Toxicidade de inalação de formulações de WC/FeCo

- 15 a) Um pó de moagem de carbureto cimentado industrial típico, tal como é obtido do mecanismo final através de moagem de carburetos cimentados, possuindo um conteúdo de 70,6% de carbureto de tungstênio, 14,8% de cobalto e 12,2% de ferro exibiu uma taxa de mortalidade de 70% em um experimento de inalação. A concentração de aerosol eficaz foi 0,28 mg/l, o tamanho de partícula médio foi 4,3 μm . 76% de todas as partículas foram < 7 μm .
- 20 b) Uma mistura compreendendo 90% de carbureto de tungstênio, 5% de pó de ferro e 5% de pó de metal de cobalto foi moída em um atritor tal como descrito no exemplo 1 d), mas nenhuma parafina foi adicionada. Devido aos processos de deformação causados por moagem, ferro e cobalto são soldados um no outro e parcialmente mecanicamente esfregados um no outro,
- 25 mas não são temperados um com o outro. Os resultados de 2 experimentos de inalação usando este pó foram como segue:

Conc. de aerosol eficaz	Taxa de mortalidade	Tamanho de partícula médio	Proporção < 7 μm
0,25	0	2,8	86
1,03	30%	3,2	85

- c) Um compósito contendo 5% de ferro e 5% de cobalto e 90% de carbureto de tungstênio foi produzido tal como descrito em WO 01/ 46484/A1.

Aqui, ferro e cobalto foram completamente temperados um com o outro. Em um experimento de inalação, os seguintes resultados foram obtidos:

Conc. de aerosol eficaz	Taxa de mortalidade	Tamanho de partícula médio	Proporção < 7 μ m
0,988	0	3	94
5,03	0	3,7	84

Como um pó de moagem industrial típico de mecanismo final através de moagem de carbureto cimentado, o exemplo a) exibe uma alta toxicidade muito comparativamente. O conteúdo de ferro de 12% é devido à abrasão de discos de moagem e outra contaminação, mas não ao mecanismo final de carburetos cimentados possuindo um sistema aglutinante contendo ferro. O conteúdo de ferro é desta forma não pré-temperado com o conteúdo de cobalto. Este pó de moagem não é uma formulação dentro do sentido da invenção, uma vez que ele não foi produzido de uma maneira objetiva e o conteúdo de cobalto não é pré-temperado com ferro.

o exemplo b), produzido usando pós de elemento Fe e Co, exibe uma toxicidade de uma ordem similar de magnitude àquela de uma formulação moída por atritor contendo 5% de Co sem aditivos adicionais.

O exemplo c) não exibe qualquer toxicidade, até em 5 mg/l, ainda que neste caso o contato entre as partículas de WC e as partículas de FeCo pré-temperadas é apenas tão intensivo quanto no exemplo 1 a) e o compósito foi produzido analogamente.

Exemplo 3) Toxicidade de inalação de formulações de WC/FeNi

Um experimento de inalação foi realizado usando uma mistura de 10% de um FeNi 50/50 pré-temperado com 90% de carbureto de tungstênio. Nesta, uma taxa de mortalidade de 0% ocorreu até em uma concentração de aerosol eficaz de 0,53 até 5,22 mg/l.

O exemplo mostra que nenhuma toxicidade de inalação aguda ocorre, que é atribuída à ausência de cobalto.

Exemplo 4): Potencial de corrosão livre de WC/Co e elementos de contato de WC/FeCo

Pó de carbureto de tungstênio foi prensado a quente em 2200°C em uma prensa a quente para produzir um corpo sólido possuindo uma densidade de 15,68 g/cm³, que corresponde à densidade teórica. Além disso, pó de metal de cobalto e um pó de metal de ferro-cobalto pré-temperado (con-

5 teúdo de cobalto: 50%) foram prensados em 1000°C para produzir corpos densos possuindo virtualmente a densidade teórica. Em um primeiro experimento, a voltagem de contato do par eletroquímico carbureto de tungstênio/cobalto foi medida por fornecimento de dois pedaços sólidos com eletrodos de saída de pó para medição da voltagem de contato e imersão deste

10 arranjo parcialmente em água de torneira saturada de ar. Sem contato mútuo dos dois corpos sólidos, uma diferença de 0,330 volt foi medida, com cobalto possuindo uma polaridade negativa relativa ao carbureto de tungstênio. Esta diferença representa o potencial de corrosão livre. Quando os corpos sólidos estavam em contato (curto-circuito), uma diferença de 0,04 mV

15 foi medida, com reversão da polaridade sendo observada.

A medição foi repetida com o pedaço de cobalto sendo substituído por aquele produzido de FeCo. O valor medido para o potencial de corrosão livre foi então 0,240 volt com a polaridade sendo preservada. Quando os corpos sólidos de FeCo e carbureto de tungstênio estavam em contato,

20 uma diferença de 0,007 mV foi medida, com reversão da polaridade ocorrendo.

Quando os Exemplos 1) a 3) são comparados um com o outro, torna-se claro que a presença de cobalto elementar em contato com carbureto de tungstênio é um pré-requisito necessário para toxicidade de inalação

25 ocorrer, mas que a concentração requerida é maior por um fator de pelo menos 20 ou mais quando o cobalto é pré-temperado com partes iguais de ferro.

O exemplo 4) demonstra que a voltagem de contato ou potencial de corrosão livre entre WC e cobalto, que de acordo com as leis de eletroquímica que são conhecidas àqueles versados na técnica depende critica-

30 mente da concentração de oxigênio molecular na água, torna-se uma contribuição apreciável. O 0,33 V medido aqui iguala-se bem com o valor de Mori

e outros de 0,301 a 0,384 V (R&HM 21, 135 (2003)) obtido de medições potenciométricas de carburetos cimentados. No entanto, a voltagem de contato surpreendentemente cai quando o cobalto é temperado com ferro, ainda que ferro seja menos nobre do que cobalto. A razão para este fenômeno não é conhecida. Pode facilmente ser observado que o potencial de corrosão livre decrescente resulta na condução da força do fenômeno de corrosão diminuindo ou corrosão procedendo mais lentamente e a biodisponibilidade também diminuindo. O potencial de corrosão livre da estrutura de medição descrita no exemplo 4 pode por esse motivo servir como um indicador da toxicidade de inalação de uma formulação de material duro/metal aglutinante que deve ser esperada. Um indicador adicional da toxicidade de inalação a ser esperada é a quantidade de metal aglutinante dissolvido que entra na solução assim como um elemento de contato correspondente está em contato com água na presença de oxigênio durante um período de tempo definido.

A figura 2 mostra as concentrações de aerosol plotadas contra as taxas de mortalidades e designadas aos exemplos.

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação compreendendo pelo menos um pó de material duro e pelo menos 2 pós de metal aglutinante, caracterizada pelo fato de que todo o cobalto está presente no primeiro pó de metal aglutinante e é pré-temperado com um ou mais elementos dos grupos 3 a 8 da tabela Periódica dos Elementos que são elementos do quarto período e pelo menos um pó de metal aglutinante adicional do grupo consistindo em pós dos elementos Fe, Ni, Al, Mn, Cr e ligas destes elementos um com o outro está presente e os pós de metal aglutinante adicionais não contêm qualquer cobalto em forma não pré-temperada.

2. Formulação compreendendo pelo menos um pó de material duro e pelo menos 2 pós de metal aglutinante, caracterizada pelo fato de que todo o cobalto está presente no primeiro pó de metal aglutinante e é pré-temperado com um ou mais elementos dos grupos 3 a 8 da tabela Periódica dos Elementos e pelo menos um pó de metal aglutinante adicional do grupo consistindo em pós dos elementos Fe, Ni, Al, Mn, Cr e ligas destes elementos um com o outro está presente e os pós de metal aglutinante adicionais não contêm qualquer cobalto em forma não pré-temperada, onde o potencial de corrosão livre entre o material duro e o primeiro pó de metal aglutinante, medido em água saturada de ar em pressão atmosférica e temperatura ambiente, é menos do que 0,300 volt, com o material duro possuindo a polaridade positiva.

3. Formulação compreendendo pelo menos um pó de material duro e pelo menos 2 pós de metal aglutinante, caracterizada pelo fato de que todo o cobalto está presente no primeiro pó de metal aglutinante e é pré-temperado com um ou mais elementos dos grupos 3 a 8 da tabela Periódica dos Elementos e pelo menos um pó de metal aglutinante adicional selecionado do grupo consistindo em pós de ferro, pós de níquel, pós de liga de FeNi e pós pré-temperados de liga de FeNi é usado, e os pós de metal aglutinante adicionais não contêm qualquer cobalto em forma não pré-temperada.

4. Formulação de acordo com a reivindicação 2, em que o

parceiro de temperamento do cobalto no primeiro pó de metal aglutinante é um elemento do quarto período.

5 5. Formulação de acordo com ou reivindicação 1 ou 2, em que o parceiro de temperamento do cobalto no primeiro pó de metal aglutinante é um elemento selecionado do grupo consistindo em Fe, Ni, Cr, Mn, Ti e Al.

6. Formulação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que o primeiro pó de metal aglutinante pode conter elementos adicionais em forma temperada.

10 7. Formulação de acordo com a reivindicação 6, em que Al e/ou Cu são usados como elementos adicionais.

15 8. Formulação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2 e 4 a 7, em que um ou mais pós de metal aglutinante adicionais selecionados do grupo consistindo em pós de ferro, pós de níquel, pós de liga de FeNi e pós pré-temperados de liga de FeNi são usados além do primeiro pó de metal aglutinante.

20 9. Formulação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 3 e 5, em que o potencial de corrosão livre entre o material duro e o primeiro pó de metal aglutinante, medido em água saturada de ar em pressão atmosférica e temperatura ambiente, é menos do que 0,300 volt, com o material duro possuindo a polaridade positiva.

10. Formulação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, em que o material duro contém carbureto de titânio, carbureto de vanádio, carbureto de molibdênio ou carbureto de tungstênio.

25 11. Formulação de acordo com a Reivindicação 10, em que o material duro possui uma área de superfície de BET de mais do que 0,3 m²/g, de preferência maior do que 0,5 m²/g, particularmente de preferência maior do que 1 m²/g.

30 12. Formulação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, em que a relação de peso do primeiro pó de metal aglutinante para o pó ou pós de metal aglutinante adicional é de 1:10 a 10:1.

13. Formulação de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, contendo a) pelo menos um pó pré-temperado selecionado do grupo

consistindo em ferro/cobalto e ferro/níquel/cobalto; b) pelo menos um pó de elemento selecionado do grupo consistindo em ferro e níquel ou um pó pré-temperado consistindo em ferro/níquel que é diferente de componente a); c) pó de material duro, onde a composição total dos componentes a) e b) juntos contém um máximo de 90% de cobalto e um máximo de 70% em peso de níquel.

14. Formulação de acordo com a reivindicação 13, em que o conteúdo de ferro é pelo menos 10% em peso.

15. Formulação de acordo com a reivindicação 1, em que a composição total do aglutinante é no max. 90% em peso de Co, max. 70% em peso de Ni e pelo menos 10% em peso de Fe, onde o conteúdo de ferro

satisfaz a desigualdade

$$Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \cdot 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \cdot 70\%}{(\%Co + \%Ni)} \quad (\text{on-}$$

de Fe: conteúdo de ferro em % em peso, %Co: conteúdo de cobalto em % em peso, %Ni: conteúdo de níquel em % em peso) e pelo menos dois pós aglutinantes do que um pó aglutinante é inferior em ferro do que a composição total do aglutinante e o outro pó aglutinante é mais rico em ferro do que a composição total do aglutinante e pelo menos um pó aglutinante é pré-temperado de pelo menos dois elementos selecionados do grupo consistindo em ferro, níquel e cobalto são usados.

16. Uso de uma formulação como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 15, para produção de material duro cimentado.

17. Uso de uma formulação como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 15 para produção de aglomerados sinterizados porosos.

18. Aglomerado poroso que pode ser obtido através de sinterização sem prensagem de uma formulação como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 15.

19. Pó de vaporização térmico contendo um aglomerado poroso como definido na reivindicação 18, e também Al, ítrio e/ou pós raros.

20. Método de controle do efeito tóxico de formulações de metal contendo cobalto, caracterizado pelo fato de que uma formulação de metal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 15, é usada para

produção de material duro cimentado ou aglomerados sinterizados porosos.

5 21. Método de controle do efeito tóxico de formulações de metal contendo cobalto, caracterizado pelo fato de que uma formulação de metal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 15, um aglomerado de acordo com a reivindicação 18, ou um pó de vaporização térmico de acordo com a reivindicação 19 é usado para produção de corpos moldados ou revestimentos.

10 22. Método de controle do efeito tóxico de formulações de metal contendo cobalto, caracterizado pelo fato de que o cobalto é pré-temperado com um ou mais elementos dos grupos 3 a 8 da tabela Periódica dos Elementos na formulação de metal.

23. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 a 22, em que o efeito toxicológico abrange fibrose pulmonar e/ou uma doença de pulmão de carbureto cimentado.

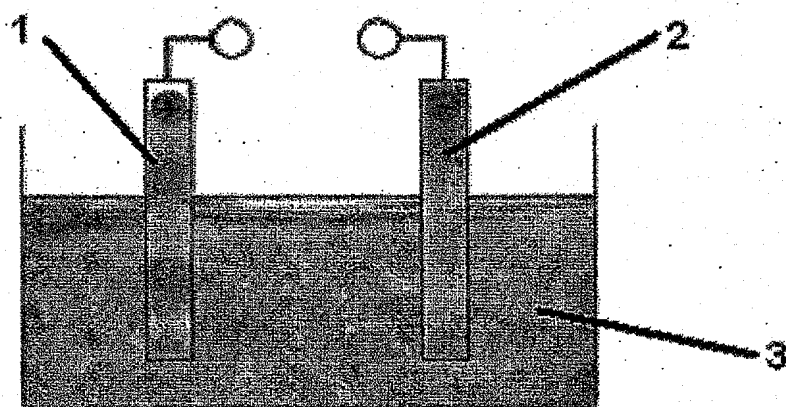
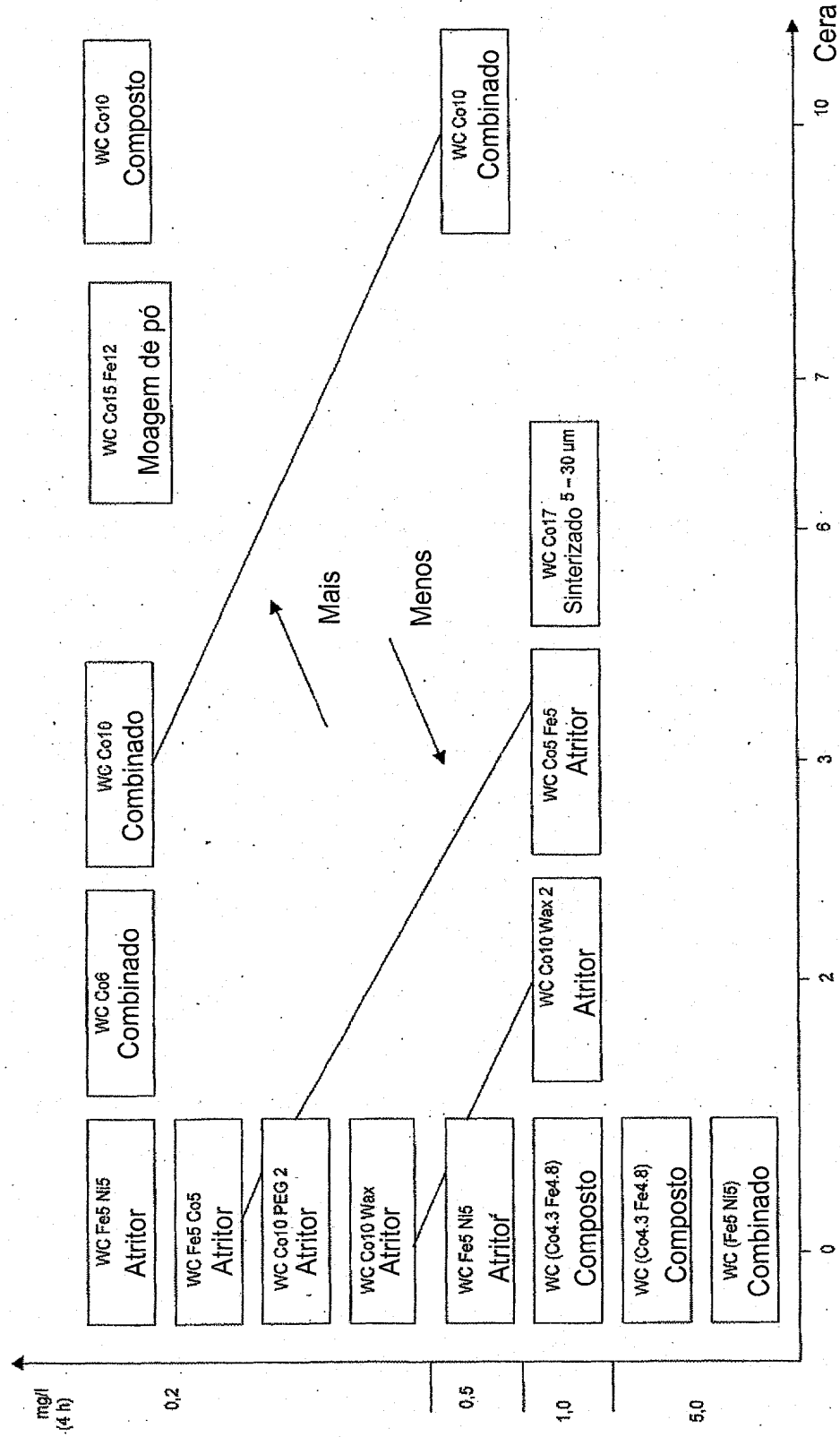


FIG. 1



RESUMO

Patente de Invenção: **"FORMULAÇÕES DE METAL"**.

A presente invenção refere-se a uma formulação que contém pelo menos um pó de material duro e pelo menos dois pós de metal aglutinante. A referida formulação é caracterizada pelo fato de que o cobalto está completamente contido no primeiro pó de metal aglutinante e é pré-temperado com um ou mais elementos dos grupos 3 a 8 do sistema periódico dos elementos, que são elementos do quarto período, e que pelo menos um pó de metal aglutinante adicional do grupo de pós elementares incluindo Fe, Ni, Al, Mn, Cr ou as ligas das mesmas um com o outro está contido neste, e os pós de metal aglutinante adicionais não contêm qualquer cobalto em forma não pré-temperada.