

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 182**

51 Int. Cl.:

<b>B22F 3/04</b>	(2006.01)
<b>B22F 3/10</b>	(2006.01)
<b>B22F 3/22</b>	(2006.01)
<b>B22F 10/60</b>	(2011.01)
<b>B33Y 10/00</b>	(2015.01)
<b>B33Y 40/20</b>	(2010.01)
<b>C04B 35/622</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/634</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/638</b>	(2006.01)
<b>C22C 1/04</b>	(2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2021** **PCT/EP2021/079821**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2022** **WO22106166**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2021** **E 21802235 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2024** **EP 4200264**

54 Título: **Método para la fabricación de cuerpos moldeados mediante sinterización**

30 Prioridad:

**17.11.2020 EP 20208200**

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

**01.04.2025**

73 Titular/es:

**ELEMENT 22 GMBH (100.00%)**  
**Wischhofstraße 1-3, Geb. 13**  
**24148 Kiel, DE**

72 Inventor/es:

**SCHAPER, JOHANNES GERONIMO y**  
**JAECKEL, MANFRED**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 3 010 182 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para la fabricación de cuerpos moldeados mediante sinterización

La presente invención se refiere a un método para la fabricación de cuerpos moldeados mediante sinterización según el preámbulo de la reivindicación 1. El método es especialmente adecuado para la fabricación pulvimetalúrgica de cuerpos moldeados, pero puede emplearse igualmente para la fabricación de cuerpos moldeados a partir de material cerámico, incluyendo compactación y solidificación por sinterización.

La producción de cuerpos moldeados metálicos mediante procesos de pulvimetalurgia se conoce desde hace mucho tiempo y se practica también en la producción en masa. Lo mismo se aplica a la producción de cuerpos moldeados cerámicos mediante sinterización. En particular, se practican métodos en los que primero se fabrica una parte verde a partir de un material de partida proporcionado en forma de una mezcla de un polvo metálico o un polvo cerámico con material aglomerante, una denominada materia prima. Como alternativa, se puede disponer un material de partida que contenga solo polvo metálico o cerámico en un lecho de polvo y luego se puede fabricar una parte verde introduciendo deliberadamente material aglomerante en el lecho de polvo. En ambos casos, tras el desaglomerado químico mediante un disolvente, se obtiene una denominada parte marrón, que contiene únicamente un componente aglomerante, la denominada cadena principal, que ya no se puede eliminar químicamente con los disolventes habitualmente utilizados, como acetona, hexano o acetato de etilo, sino térmicamente. Después del desaglomerado térmico, la pieza resultante se comprime y se solidifica en una etapa de sinterización. La parte verde y la parte marrón difieren regularmente en cuanto al contenido de material aglomerante en la estructura del material por un lado y en la composición del aglomerante por otro. Las partes verdes suelen contener un mayor contenido de aglomerante y siempre también componentes aglomerantes como plastificantes y ceras, que pueden eliminarse químicamente utilizando un disolvente. Además, las partes verdes también contienen un componente de otro aglomerante, que no se libera químicamente, sino que se expulsa con el calor, es decir, se desaglomera térmicamente, es decir, el aglomerante que aún permanece en la parte marrón. Por lo tanto, las partes verdes se fabrican a partir de un material de partida con un sistema aglomerante multicomponente y partículas de polvo de metal o cerámica.

Sin embargo, también existen procesos en los que se produce inmediatamente una parte marrón que no contiene ningún material aglomerante que pueda eliminarse químicamente mediante disolventes. Estas partes marrones suelen estar hechas de una masa inicial, una materia prima, que tiene una proporción menor de un material aglomerante y, normalmente, uno que no se puede desaglomerar químicamente con los disolventes habituales.

El modelado para formar la parte verde se puede realizar de diferentes maneras. En variantes sencillas, esto se realiza mediante un simple prensado en moldes de prensa, a partir de los cuales se forman las piezas moldeadas, primero desaglomeradas químicamente y luego térmicamente y finalmente sinterizadas. Sin embargo, también son posibles otros procesos de conformado, como MIM (moldeo por inyección de metal), colada de barbotina, extrusión o, cada vez más, procesos de conformado aditivo como la impresión 3D.

Aunque al principio se utilizaba principalmente acero con diferentes aleaciones, pero también cobre y bronce para la producción pulvimetalúrgica de cuerpos moldeados, recientemente el enfoque se ha centrado también en el procesamiento de metales que son significativamente más reactivos que los metales mencionados y reaccionan más fuertemente, en particular con el oxígeno, aquí denominados metales reactivos. Estos metales, denominados aquí metales reactivos, incluyen en particular el titanio o aleaciones de titanio, el aluminio o aleaciones de aluminio y el magnesio o aleaciones de magnesio. Por ejemplo, en el campo de la tecnología médica, pero también en otros sectores industriales, hoy en día se fabrican diversos componentes mediante pulvimetalurgia a partir de titanio o aleaciones de titanio, por ejemplo, carcasas para bombas de insulina implantables o similares.

Un desafío en la producción basada en sinterización de cuerpos moldeados, en la que los cuerpos moldeados se compactan en una etapa de sinterización, no solo es tener en cuenta la contracción del material durante la sinterización, sino también lograr una alta densidad de material y resistencia deseadas de la pieza sinterizada. En primer lugar, antes de la sinterización, el material de partida está plagado de poros y, a veces, también de defectos. Estos poros y defectos surgen de dos mecanismos diferentes:

Por un lado, durante el moldeado de la parte verde pueden aparecer en la estructura del material huecos derivados del proceso, normalmente poros de mayor tamaño, también denominados macroporos, poros o cavidades transversales resultantes de la delaminación, debido a un llenado insuficiente del espacio encerrado por las partes verdes con el material de partida durante el proceso de moldeado o debido a una unión insuficiente de las capas de polvo aplicadas en capas. Estos defectos pueden aparecer en procesos de fabricación aditiva como la impresión 3D, en un proceso de prensado, pero también en MIM, en colada de barbotina o en extrusión.

Por otro lado, los microporos se forman, debido al proceso, cuando primero se desaglomera la parte verde y luego la parte marrón: allí donde inicialmente estaban dispuestas las partículas aglomerantes, estos microporos se forman entre las partículas metálicas que de otro modo estarían densamente compactadas.

Si bien los microporos que surgen durante el desaglomerado se pueden cerrar normalmente seleccionando parámetros adecuados para el proceso de sinterización y el material se puede compactar en gran medida durante el proceso de sinterización, los defectos que surgen durante el proceso de conformación de la parte verde, como los

macroporos o las cavidades transversales, representan un problema mayor. Esto se debe a que a menudo no se pueden cerrar por completo ni siquiera en un proceso de sinterización posterior al desaglomerado térmico. Si bien los microporos antes mencionados no se pueden cerrar ni siquiera reordenando las partículas de polvo, ya que los espacios libres entre partículas de polvo densamente compactas y muy próximas entre sí se encuentran inevitablemente en la parte verde o en la parte marrón, y solo se cierran durante el proceso de sinterización mediante la deformación de las partículas de polvo que se produce allí y los procesos de difusión que conectan las partículas de polvo, los defectos, como los macroporos o las cavidades transversales, son tales, que básicamente se pueden rellenar reordenando las partículas de polvo. En los lugares donde se producen dichos defectos, "faltan" una o incluso varias partículas de polvo del material utilizado.

Para eliminar los defectos que no se pueden eliminar durante el proceso de sinterización, los componentes sinterizados se someten a etapas de tratamiento adicionales después del proceso de sinterización, especialmente cuando priman la compacidad del componente y una alta densidad, es decir, baja porosidad, de la pieza terminada, para aumentar aún más la densidad del material y cerrar los macroporos restantes. En este caso se suele utilizar el denominado prensado isostático en caliente (HIP), que se aplica a los cuerpos moldeados ya compactados obtenidos tras el proceso de sinterización. En este proceso, los cuerpos moldeados sinterizados terminados se exponen a un medio bajo alta presión, normalmente un gas inerte, en una sala de tratamiento y al mismo tiempo a una alta temperatura. Dependiendo del material metálico o cerámico que se va a procesar, se requieren altas presiones, típicamente 1000 bares y superiores, a menudo hasta varios miles de bares, así como altas temperaturas, típicamente varios cientos de grados centígrados, no pocas veces hasta más de 1000 °C). En el procesamiento de metales reactivos también existen elevadas exigencias en cuanto a la pureza del medio de prensado para evitar la contaminación de los componentes, especialmente por reacción con el oxígeno. Por último, pero no por ello menos importante, estos requisitos relativos a las condiciones del proceso hacen que el prensado isostático en caliente sea un proceso complejo y costoso para el que solo existen unos pocos proveedores en el mercado. Además, no se garantiza que el prensado isostático en caliente del cuerpo moldeado sinterizado pueda llevarse a cabo para todos los materiales.

Por un lado, los sistemas para esta etapa del proceso deben seguir diseñándose y construyéndose de tal forma que puedan soportar de manera fiable las altas presiones y que no puedan ocurrir accidentes, que pueden ser devastadores a estas altas presiones. Por otra parte, generar presiones y temperaturas tan altas consume mucha energía. También resulta evidente que los defectos, que inicialmente se cerraron bajo la alta presión aplicada, a menudo pueden reabrirse después del prensado isostático en caliente debido al gas en expansión atrapado dentro de ellos cuando la pieza moldeada se somete a estrés térmico, de modo que al menos algunos de los poros se vuelven a formar en una especie de efecto de recuperación. Por último, la alta presión requerida para el prensado isostático en caliente, normalmente en el rango de 1000 a 2000 bares, requiere el uso de una gran cantidad de medio de proceso, por ejemplo, un gas, lo que, especialmente cuando el medio de proceso debe cumplir con los más altos requisitos de pureza, tiene un impacto significativo en los costes del proceso.

Además, si los defectos a cerrar, como los macroporos, no están encerrados dentro del cuerpo moldeado, sino que están expuestos al exterior, los defectos no se pueden cerrar mediante prensado isostático en caliente. Esto se debe a que el medio presurizado, por ejemplo, un gas inerte como el argón, penetra en los defectos abiertos y los mantiene abiertos. Esto es especialmente relevante porque en algunos procesos de fabricación aditiva, como la impresión 3D, puede producirse un tipo de delaminación entre las capas cuando el material se aplica capa por capa, por ejemplo, durante la impresión, que a veces solo se hace visible durante el desaglomerado o incluso durante la sinterización. Es posible que dicha delaminación, que representa un defecto significativo en la pieza moldeada, no sea evidente después de la sinterización, sino que solo muestre efectos cuando la pieza moldeada se somete a tensión mecánica. Estos defectos, que son causados por la delaminación y aparecen en la superficie de la pieza moldeada o se extienden hasta la superficie, tienen una influencia especialmente alta en la llamada carga alterna, especialmente cuando la pieza moldeada está sometida a una tensión dinámica. En el peor de los casos, esto puede provocar el fallo de una pieza moldeada producida de esta manera, incluso en situaciones de aplicación críticas.

Además, se han descrito procesos en los que, después del proceso de conformado y antes de la sinterización, el componente aún inacabado se densifica mediante la aplicación de presión. Así, por ejemplo, en el documento EP 0 995 525 A1 se describe un proceso en el que se produce una parte verde, por ejemplo, por MIM, dicha parte verde se desaglomera y luego se sinteriza, compactándose la parte verde o la parte verde desaglomerada mediante exposición a un gas inerte presurizado, como argón. El método descrito en el presente documento prevé la aplicación de una presión comparativamente alta de al menos 1000 bares sobre la parte verde, en muchos de los ejemplos de prueba descritos incluso significativamente mayor, lo que hace que este método sea complejo y costoso en términos de equipamiento.

El documento DE 10 2018 129 162 A1 describe un método en el que primero se forma un cuerpo moldeado a partir de una mezcla de un aglomerante con un granulado cerámico en un proceso de fabricación aditiva como una parte verde, luego la parte verde se desaglomera parcialmente, luego se sinteriza a una temperatura significativamente aumentada durante un cierto período de tiempo y luego se pinta. La parte verde parcialmente desaglomerada, sinterizada y pintada se compacta luego en un proceso de prensado isostático húmedo en frío. Posteriormente se retira la pintura aplicada antes del prensado isostático húmedo en frío, se desaglomera completamente la parte verde y luego se sinteriza. No se revela la presión que se utilizará para el prensado isostático húmedo en frío según la

información de este documento.

5 El documento US 2017/088471 A1 describe un método para producir componentes cerámicos utilizando un proceso de sinterización en frío. En particular, también se describe la producción de componentes compuestos laminados, que pueden formarse a partir de diferentes capas cerámicas. Estos se pueden laminar, es decir, unir entre sí, aplicando presión antes de la sinterización en frío propiamente dicha.

En el documento WO 2010/026016 A2 se describe un método para producir piezas moldeadas cerámicas sinterizadas. Las partes verdes se producen mediante moldeo por prensado a partir de un material de partida que contiene partículas cerámicas y aglomerante. Se pueden añadir aditivos, como un plastificante, al material de partida para mejorar el modelado.

10 La invención pretende remediar esta situación proporcionando un método para producir un cuerpo moldeado que incluye una etapa de sinterización, que permite una reducción o cierre de defectos, como macroporos o cavidades transversales, ya antes de la etapa de sinterización y, de este modo, mejora la densidad del material obtenido por sinterización y, por lo tanto, hace superfluo el tratamiento posterior a la sinterización, como el prensado isostático en caliente.

15 Este objetivo se resuelve según la invención mediante un método que presenta las características de la reivindicación 1 de la patente. En las reivindicaciones dependientes 2 a 15 se describen otras variantes ventajosas del método según la invención.

Un método según la invención para producir un cuerpo moldeado por sinterización incluye inicialmente, como también es habitual en el estado de la técnica, las siguientes etapas:

- 20 a. proporcionar un material de partida que contenga un polvo metálico y/o cerámico,
- b. formar una parte verde a partir del material de partida, ya sea conformando el material de partida si comprende una mezcla del material en polvo y material aglomerante, o introduciendo un material aglomerante en un lecho de polvo formado a partir del material de partida,
- c. desaglomerar químicamente y/o desaglomerar mediante disolvente la parte verde para obtener una parte marrón,
- 25 d. desaglomerar térmicamente la parte marrón conservada en la etapa c.,
- e. compactar la parte marrón en el cuerpo moldeado mediante sinterización.

30 Como ya se ha mencionado, estas etapas de proceso también son habituales en los procesos de fabricación conocidos en el estado de la técnica para cuerpos moldeados que se producen a partir de polvo cerámico mediante pulvimetalurgia o sinterización. La característica especial del método según la invención es que la parte marrón después de la etapa c. y antes de la etapa d. se trata, en primer lugar, con un agente suavizante, también denominado plastificante, que suaviza el aglomerante todavía presente en la parte marrón que no se ha eliminado con el desaglomerado químico y/o el desaglomerado por medio de un disolvente anteriores en la etapa c. y luego se trata antes de la etapa d., tras el tratamiento con el plastificante, con un proceso de prensado isostático mediante la aplicación de un medio bajo mayor presión.

35 En el método según la invención, antes de realizar la etapa de sinterización final, la pieza moldeada formada a partir del polvo de material unido con un aglomerante se compacta en un proceso de prensado isostático, en particular para cerrar defectos como macroporos u otros defectos en la estructura del material que hayan surgido durante el proceso de conformación llevado a cabo en la etapa b. y, si es necesario, también para cerrar macroporos que ya se hayan formado mediante el desaglomerado químico de la parte verde. Dado que el proceso de prensado se realiza de forma isostática, la presión actúa sobre la pieza moldeada desde todos los lados y, de este modo, conduce a una compresión uniforme sin riesgo de un cambio particularmente unidimensional en la forma dada del cuerpo moldeado. El proceso de prensado se realiza sobre todo con la pieza moldeada, "expuesta". Gracias a la compactación conseguida en esta etapa, las partículas individuales del material en polvo, es decir, el polvo metálico y/o cerámico, se pueden unir especialmente bien en la siguiente etapa de sinterización sin formar una gran proporción de macroporos indeseables u otros defectos. Es cierto que la compactación por prensado isostático mediante la aplicación de un medio presurizado antes de la etapa final de sinterización ya es conocida y descrita. Sin embargo, con los métodos conocidos esto requiere la aplicación de alta presión y un método complicado. Estas desventajas conocidas del estado de la técnica se evitan en el método según la invención porque la parte marrón después de la etapa c. y antes de realizar el prensado isostático se trata, en primer lugar, con un agente plastificante que suaviza el aglomerante todavía presente en la parte marrón que no se ha eliminado con el desaglomerado químico y/o el desaglomerado por medio de un disolvente anteriores en la etapa c. El plastificante en el material aglomerante de la parte verde aumenta la ductilidad de este material aglomerante. De este modo, con una presión aplicada comparativamente baja, en particular no superior a 500 bares, se puede conseguir una compactación del material en la parte marrón, lo que, no obstante, conduce a que el cuerpo moldeado presente una densidad de material especialmente alta después de la sinterización. Por lo tanto,

50 no es necesario un tratamiento posterior del cuerpo moldeado después de la sinterización para aumentar su densidad de material, como se realiza a menudo en el estado de la técnica, por ejemplo, y en particular mediante prensado

55

isostático en caliente (HIP) de la pieza metálica terminada. Además, en el caso de cuerpos moldeados sometidos a prensado isostático en caliente (HIP) después de la sinterización, el tratamiento térmico posterior o la carga (en particular la carga alternada) de los cuerpos moldeados pueden conducir a una nueva apertura de los poros compactados y cerrados en el proceso HIP si aún contienen inclusiones de gas, en particular si la sinterización no se realizó en condiciones de vacío. Este efecto no se da con el método según la invención, ya que los macroporos se eliminan ya antes de la sinterización. Esto significa que no hay inclusiones de gas de gran volumen después de la sinterización.

Además, puesto que en el prensado isostático de la pieza aún no sinterizada (parte marrón) según la invención no existe ninguna unión material entre las partículas de polvo, sino que solo se tiene que deformar y comprimir la mezcla del aglomerante y el polvo de material previamente ablandado por el plastificante, el prensado se puede realizar con una presión mucho menor que la necesaria para el prensado isostático en caliente (HIP) que tiene lugar después de la sinterización. Además, no es necesario aumentar la temperatura a varios cientos de °C hasta más de 1000 °C, como es habitual y necesario para el prensado isostático en caliente (HIP) de la pieza moldeada sinterizada terminada. Esto no solo da como resultado un requerimiento de energía considerablemente menor para un proceso de prensado isostático de este tipo según la invención realizado en la pieza moldeada aún no sinterizada en comparación con el requerimiento de energía para el prensado isostático en caliente (HIP) realizado después de la sinterización. El equipo necesario para la etapa de prensado isostático de la parte marrón aún no sinterizada también es significativamente menor que el requerido para el prensado isostático en caliente (HIP) realizado después de la sinterización, pero también que el requerido por los procesos de prensado y compactación conocidos por el estado de la técnica realizados antes de la sinterización final. En particular, debido a la menor presión que se debe aplicar y también a las temperaturas más bajas, se imponen requisitos de seguridad mucho menores relativos a la estructura de los equipos en los que se debe llevar a cabo el proceso de prensado isostático según la invención sobre la parte marrón tratada con el plastificante.

El plastificante utilizado según la invención para ablandar el material aglomerante en la parte marrón se puede seleccionar ventajosamente de tal manera que también se elimine y se descargue antes del proceso de sinterización propiamente dicho, idealmente en una etapa o etapas de desaglomerado ya previstas. Como plastificantes se pueden considerar los plastificantes habituales y conocidos que se pueden utilizar para los sistemas aglomerantes conocidos y los polímeros utilizados en ellos, también pudiendo ser un plastificante de este tipo agua, por ejemplo, si se utilizan poliamidas como componentes aglomerantes. Lo ideal sería que dichos plastificantes se volatilizaran a más tardar a las temperaturas previstas para el desaglomerado térmico en el proceso de fabricación pulvimetalúrgico o que se expulsaran de la parte marrón o de la pieza a sinterizar a estas temperaturas. También es concebible eliminar un plastificante utilizado en una etapa química y/o basada en disolventes.

El uso de un plastificante también puede ser ventajoso desde otro punto de vista: un plastificante también puede condicionar el "efecto adhesivo" del aglomerante y puede aumentar la "pegajosidad" del aglomerante. Esto puede ayudar a cerrar y mantener cerrados los defectos durante el prensado isostático de la parte marrón aquí descrita, ya que el aglomerante mantiene unidos los defectos a través de su fuerza cohesiva una vez que se han cerrado.

La cantidad de plastificante necesaria para ablandar suficientemente el material aglomerante que aún queda en la parte marrón es comparativamente pequeña, dependiendo de la eficacia del plastificante. En cualquier caso, es significativamente menor que la cantidad de plastificante que se puede añadir al sistema aglomerante original utilizado para producir la parte verde, por ejemplo, para proporcionar la fluidez requerida para el moldeo termoplástico. Sin embargo, dicho plastificante añadido originalmente es eliminado en la etapa c., ya no está presente en la parte marrón obtenida posteriormente. En consecuencia, las propiedades tecnológicas de la parte marrón requeridas para el posterior proceso de prensado isostático, en particular del material aglomerante ablandado con el plastificante, se pueden ajustar para cumplir con los requisitos mediante la (posiblemente renovada) adición de plastificante después de la etapa c seleccionando el plastificante y su dosificación.

Las cantidades de plastificante añadidas y las condiciones de trabajo cambiantes resultantes en términos de temperatura y presión se pueden ajustar mediante tratamientos individuales o múltiples, así como mediante la selección del plastificante. La mayor influencia en el ablandamiento del material aglomerante que queda en la parte marrón, también conocida como cadena principal, se puede lograr mediante el uso de plastificantes primarios, que pueden tener estructuras químicas muy diferentes en su composición química dependiendo de la composición química del material aglomerante polimérico utilizado.

Los plastificantes primarios son sustancias que plastifican el polímero incluso en bajas concentraciones. En un sistema de poliamida que se utiliza ventajosamente como material aglomerante para la cadena principal, los valores del plastificante añadido, con respecto al contenido de polímero, están, por ejemplo, en el intervalo del 15 al 30 % en peso.

En un ejemplo concreto, para una parte verde con un 12 % en peso de aglomerante en una materia prima a base de titanio con un contenido de polímero del 30 % en el aglomerante, esto puede significar que después de la extracción completa de los componentes solubles, queda un 3,2 % en peso de polímero en la parte marrón. Esto supone una adición de 0,56 a 1,4 % en peso de plastificante para hacer que la parte marrón sea suficientemente dúctil para el posterior proceso de prensado isostático.

Como ya se ha mencionado, la cantidad y composición del plastificante utilizado para el proceso de prensado isostático en la parte marrón puede ser completamente diferente de la utilizada para un proceso de formación anterior para la parte verde. En comparación con la compactación de la parte verde utilizando el mismo enfoque, el prensado isostático de la parte marrón tiene la ventaja de que se forma un tipo de estructura de esponja flexible en la parte marrón tratada con el plastificante, que se puede compactar mucho mejor que una parte verde. Además, la presión aplicada se distribuye de forma mucho más homogénea dentro de la parte marrón ablandada por el plastificante y, después de la relajación, no se producen nidos de presión locales que surgirían de un poro aislado.

La parte marrón se puede tratar especialmente con un plastificante líquido. Esto puede realizarse, por ejemplo, en forma de tratamiento de inmersión, es decir, en forma de impregnación.

Según la invención, la introducción del plastificante en la parte marrón se puede conseguir de forma muy ventajosa si el plastificante se disuelve previamente en un disolvente que es absorbido muy fácilmente por la estructura porosa de la pieza moldeada de la parte marrón. En este caso, se pueden utilizar ventajosamente los mismos disolventes que se utilizan en la etapa c. para el desaglomerado (previo) mediante procesos químicos o basados en disolventes de la parte verde a la parte marrón. En el caso de utilizar sistemas aglomerantes a base de poliamida, estos pueden ser disolventes como acetona, hexano o acetato de etilo.

Si el plastificante se utiliza en concentraciones de, por ejemplo, un 10 a un 30 % en peso en el disolvente, se pueden conseguir viscosidades muy bajas, de modo que dicha mezcla, dependiendo del espesor de la pared de la parte marrón, puede difundirse completamente en la estructura porosa de la parte marrón en, por ejemplo, 30 a 60 minutos.

En el método de prensado isostático que se lleva a cabo según la invención antes de la etapa de sinterización, se puede utilizar una temperatura más alta que la temperatura normal, en particular para ablandar el material aglomerante y hacerlo fluible o plásticamente deformable hasta cierto punto. Para los materiales poliméricos que normalmente se utilizan en los procesos de fabricación pulvimetalúrgicos como materiales aglomerantes o combinados en sistemas aglomerantes, generalmente son suficientes temperaturas en el rango de 30 °C a 200 °C. Debido al ajuste de temperatura que, por norma general, es significativamente más bajo durante el proceso de prensado, el prensado isostático realizado según la invención antes de la sinterización, si se proporciona un aumento de temperatura, también puede denominarse prensado isostático en caliente (WIP), en contraste con el conocido prensado isostático en caliente (HIP), realizado en el cuerpo moldeado completamente sinterizado.

La presión seleccionada para el proceso de prensado isostático llevado a cabo según la invención antes de la etapa de sinterización, bajo el cual se encuentra el medio utilizado para presurizar la parte marrón, es, como se mencionó, por lo general significativamente menor que la presión utilizada para el prensado isostático en caliente (HIP) llevado a cabo después de la etapa de sinterización en el estado de la técnica, y en particular puede estar en el rango de > 60 bares, preferiblemente > 80 bares, en particular > 100 bares. Aunque en principio se pueden seleccionar presiones significativamente más altas, especialmente cuando se trabaja a temperaturas más bajas, en la práctica estas no se ajustan, sobre todo para evitar tener que recurrir a los equipos complejos y costosos necesarios para controlar de forma segura presiones tan altas como las que se utilizan en el prensado isostático en caliente. Por consiguiente, en el método según la invención generalmente no se seleccionan presiones superiores a 500 bares, y en la mayoría de los casos se seleccionan presiones inferiores a 300 bares.

En principio, se pueden utilizar todos los medios posibles para presurizar la parte marrón, incluidos sólidos particulados finos, líquidos o gases. El medio preferido es un líquido o alternativamente un gas. Es importante asegurarse de que el medio seleccionado no interactúe de manera indeseable con el sistema material de la pieza moldeada, en particular con el polvo metálico en el caso de una pieza moldeada producida mediante pulvimetalurgia, pero también en general con el aglomerante, en las condiciones dadas de presión y temperatura durante el proceso de prensado, y en particular no genere reacciones químicas indeseables o forme residuos y depósitos. El proceso de prensado según la invención, que debe realizarse antes de la etapa de sinterización, puede llevarse a cabo, por ejemplo, introduciendo agua como medio. Preferiblemente, se pueden utilizar también gases, en particular gases inertes, como argón o nitrógeno.

En particular cuando los defectos que se deben cerrar mediante el proceso de prensado realizado según la invención antes de la etapa de sinterización, como macroporos, quedan expuestos, es decir, que se presenta una conexión a través de la superficie de la pieza moldeada hacia el exterior o, por ejemplo, si se deben remediar defectos en una conexión de superficie (delaminación) que se pueden observar después del moldeado en un proceso de fabricación aditiva como la impresión 3D, es aconsejable y está previsto en una variante ventajosa según la invención que la parte marrón esté provista de un recubrimiento que encierra la superficie exterior de la pieza moldeada, en particular un recubrimiento polimérico, después del tratamiento con el plastificante y antes de la exposición al medio presurizado. Un recubrimiento de este tipo se puede aplicar, por ejemplo, en un proceso de inmersión en el que la parte marrón se sumerge en un baño de un material de recubrimiento licuado, por ejemplo, un polímero, y luego el recubrimiento se solidifica. Sin embargo, también son posibles otros métodos de aplicación, como la pulverización o la aplicación con un aplicador similar al de barnices o pinturas. También es posible rodearlo con una película o similar, por ejemplo, soldándolo a dicha película o envoltura similar. Por un lado, dicho recubrimiento aplicado cierra los huecos y aperturas existentes en la superficie de la parte marrón, por ejemplo, en un sistema de poros abiertos, de modo que, al aplicar el medio bajo presión, dichos defectos también se pueden comprimir y cerrar. Por otra parte, este recubrimiento también forma una protección alrededor de la pieza moldeada, de modo que cuando se utiliza un medio que puede

reaccionar con los componentes de la parte marrón o cuyos posibles residuos podrían tener un efecto perjudicial sobre el proceso de sinterización, se puede evitar el contacto de este medio con la parte marrón. Por ejemplo, el uso de agua como medio puede ser posible si dicho recubrimiento es resistente al agua y se puede eliminar después del proceso de prensado realizado antes de la etapa de sinterización, sin que los residuos de agua entren en contacto con la parte marrón en una forma no deseada, se almacenen allí o incluso reaccionen e introduzcan oxígeno en el cuerpo moldeado.

El recubrimiento aplicado según la variante descrita anteriormente puede estar formado en particular por un material separable químicamente, térmicamente y/o a base de disolventes. Sin embargo, si se utiliza, por ejemplo, una película o un revestimiento comparable a modo de envoltorio, también se puede eliminar mecánicamente. Si el recubrimiento se puede separar térmicamente, se puede desligar o eliminar térmicamente en un solo proceso junto con el material aglomerante (la cadena principal) del sistema aglomerante que mantiene unida la parte verde antes del proceso de sinterización. Preferiblemente, sin embargo, el recubrimiento está formado por un material que se puede separar químicamente y/o mediante un disolvente, de modo que el recubrimiento se puede eliminar químicamente y/o mediante el uso de un disolvente después del proceso de prensado isostático y antes de la etapa de sinterización. De este modo se puede reducir especialmente la proporción de material orgánico que se produce durante el desaglomerado térmico posterior, que normalmente se lleva a cabo en una etapa de procesamiento continuo con un proceso de sinterización posterior, de modo que se puede evitar o al menos reducir la contaminación del cuerpo moldeado mediante la incorporación, por ejemplo, de carbono del material de recubrimiento. En este método también se puede eliminar de nuevo el plastificante introducido en la parte marrón según la invención, por ejemplo, lavándolo con un disolvente.

Sin embargo, también es concebible que un revestimiento se separe de otra manera, por ejemplo, aplicando una presión negativa o mediante vacío.

Dado que el recubrimiento se retira nuevamente después del proceso de prensado isostático, se puede producir una igualación de presión, lo que permite que el gas escape de la parte marrón compactada. Allí se produce entonces la presión ambiental. Esto también conduce a la supresión de cualquier efecto de recuperación, en el que los poros cerrados se vuelven a abrir por el exceso de presión que todavía prevalece allí.

El conformado de la parte verde o marrón en la etapa b. del método según la invención se puede llevar a cabo preferiblemente mediante un proceso de moldeo aditivo, como, por ejemplo, mediante impresión 3D. También se puede obtener mediante MIM, colada de barbotina, extrusión o mediante un proceso de moldeo por compresión.

El método según la invención puede llevarse a cabo como un método pulvimetalúrgico y en principio con todos los metales y aleaciones metálicas posibles, por ejemplo, con acero, así como acero inoxidable, bronce, cobre y similares. En particular, también es muy adecuado para la producción pulvimetalúrgica de cuerpos moldeados hechos de un metal que es significativamente más reactivo que el acero, denominado aquí "reactivo", como titanio, una aleación de titanio, aluminio, una aleación de aluminio, magnesio o una aleación de magnesio, para lo cual se utiliza un metal reactivo como polvo de titanio, un polvo de aleación de titanio, polvo de magnesio o un polvo de aleación de magnesio como polvo metálico. Sin embargo, el método según la invención también se puede aplicar a otros metales reactivos, como las denominadas superaleaciones a base de níquel o cobalto, así como a los metales refractarios molibdeno, tungsteno, renio y tantalio. Por "metales reactivos" se entienden en este caso metales básicos, en particular aquellos con un potencial estándar  $E^\circ$  de  $< -1,0$  V. El método según la invención también se puede utilizar para la producción de piezas moldeadas de metales duros o de un material con una matriz de base metálica o cerámica y partículas de metal duro incrustadas en la misma, como, por ejemplo, carburo de tungsteno o de cobalto. Asimismo, el método según la invención también se puede utilizar para la producción basada en sinterización de cuerpos moldeados cerámicos, en cuyo caso se forman partes verdes o marrones que contienen un polvo cerámico y un aglomerante y se tratan con el prensado isostático en caliente descrito aquí antes de la sinterización.

Mediante el prensado isostático en caliente según la invención antes de la etapa de sinterización, no solo se pueden cerrar los defectos obtenidos durante el proceso de conformación, sino que con ajustes adecuados de presión y temperatura, también puede tener lugar una compactación inicial de la parte marrón, es decir, un aumento de la densidad de empaquetamiento de las partículas de polvo de material en el volumen, por tanto una reducción inicial de la microporosidad incluso antes de la sinterización propiamente dicha.

La eficacia de la invención fue demostrada por el inventor mediante ensayos. Entre otras cosas, el inventor llevó a cabo el ensayo descrito a continuación, ilustrado con más detalle en las figuras adjuntas y explicado en sus resultados, y lo evaluó como se describe. Las figuras muestran lo siguiente:

Fig. 1 una representación esquemática del método según la invención al llevar a cabo la etapa de proceso denominada aquí prensado isostático en caliente en el ensayo realizado y

Fig. 2 un diagrama de barras de una comparación de la porosidad determinada de piezas moldeadas sinterizadas producidas mediante un método según la invención con la porosidad determinada de piezas moldeadas de referencia producidas de la misma manera excepto que no se realizó prensado isostático en caliente.

Para realizar el ensayo, se prensó una placa de aproximadamente 5 mm de altura a partir de un material de partida que contenía polvo de Ti6Al4V y un sistema aglomerante a base de poliamida, una materia prima, y luego se cortó en tiras o vigas. Estas vigas contenían inclusiones de aire, llamados rechupes. Esto se muestra en la ilustración marcada con I en la Figura 1, donde un rechupe está marcado con una L.

5 Las vigas resultantes se desaglomeraron en acetona. Posteriormente se infiltró la mitad de las vigas (WIP) con una mezcla de acetona y plastificante. Después del secado, las vigas tratadas se recubrieron en húmedo con una mezcla de acetona y un polímero soluble en acetona y se secaron nuevamente. Después de este segundo proceso de secado, una capa del polímero quedó en las superficies exteriores de las vigas tratadas. Esto se muestra en la ilustración II de la Figura 1.

10 La mitad restante de las barras quedó como referencia.

La primera mitad de las vigas recubiertas con el polímero se sometió a un proceso de prensado según la invención realizado antes de una etapa de sinterización (prensado isostático en caliente, WIP). Este tratamiento WIP se llevó a cabo aplicando argón a una presión de 90 bares e inicialmente a aprox. 160°C. Luego se mantuvo la presión mientras se bajaba la temperatura. Este tratamiento WIP se ilustra en la ilustración III de la Figura 1. Después de este tratamiento, las vigas tratadas fueron nuevamente desaglomeradas en acetona para eliminar el plastificante y el recubrimiento polimérico (véase la ilustración IV en la Figura 1).

15

Posteriormente, las vigas sometidas al tratamiento WIP y las vigas sin tratar mantenidas como referencia se sinterizaron en un horneado común. Esto se ilustra en la ilustración V de la Figura 1. Se realizó una determinación de la densidad de los componentes sinterizados según el principio de Arquímedes. Los resultados de la medición se promediaron y los valores medios se representan gráficamente en la Figura 2. Estos resultados muestran que la porosidad representada en las columnas designadas con "WIP" de aquellas vigas que se trataron con el método descrito anteriormente y según la invención, es de aproximadamente un 1 % más baja que la porosidad representada en las columnas designadas con "ref" de las vigas de referencia sin tratar que se muestran en la columna designada. De este modo, se puede observar que los rechupes L inicialmente presentes en ambos grupos de vigas podrían reducirse en volumen o incluso cerrarse completamente en el grupo de vigas tratadas con WIP. Esto se ilustra en la

20  
25

En este punto conviene señalar de nuevo que el ensayo descrito anteriormente e ilustrado en las figuras representa solo un proceso posible para llevar a cabo el método según la invención. En particular, el proceso no se limita a los procesos de fabricación pulvimetalúrgicos, y ciertamente no a aquellos que utilizan la aleación específicamente utilizada en el ensayo, sino que también puede llevarse a cabo utilizando material cerámico. Además, el recubrimiento seleccionado en el ensayo para aplicar a la pieza moldeada antes del tratamiento WIP no es absolutamente necesario. Este recubrimiento es opcional y será elegido por el experto en la materia si resulta ventajoso según lo establecido en la descripción anterior. El único factor decisivo es el hecho de que antes de la etapa de sinterización se realiza en la parte verde y/o en la parte marrón una etapa de tratamiento, denominada aquí prensado isostático en caliente, para

30  
35

**REIVINDICACIONES**

1. Método para producir un cuerpo moldeado por sinterización, que comprende las siguientes etapas
  - a. proporcionar un material de partida que contenga un polvo metálico y/o cerámico,
  - 5 b. moldear una parte verde a partir del material de partida, ya sea moldeando el material de partida cuando comprende una mezcla de polvo metálico y/o cerámico y material aglomerante, o introduciendo un material aglomerante en un lecho de polvo formado a partir del material de partida,
  - c. desaglomerar químicamente y/o desaglomerar mediante disolvente la parte verde para obtener una parte marrón,
  - d. desaglomerar térmicamente la parte marrón obtenida en la etapa c,
  - 10 e. compactar la parte marrón para formar el cuerpo moldeado por sinterización, caracterizado por que después de la etapa c. y antes de la etapa d., la parte marrón se trata primero con un plastificante que ablanda el material aglomerante todavía presente en la parte marrón y no eliminado por el desaglomerado químico y/o el desaglomerado por medio de un disolvente anterior en la etapa c., y, además, antes de la etapa d., después del tratamiento con el plastificante, se somete a un proceso de prensado isostático mediante exposición a un medio bajo una presión elevada.
  - 15
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que el tratamiento de la parte marrón se lleva a cabo con un plastificante líquido, en particular mediante tratamiento de inmersión.
3. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el proceso de prensado isostático se lleva a cabo a una temperatura superior a la temperatura ambiente, en particular a una temperatura en el rango de 30 °C a 200 °C.
- 20 4. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el proceso de prensado isostático se lleva a cabo aplicando un medio bajo una presión de > 60 bares, preferiblemente > 80 bares, en particular > 100 bares, pero también < 500 bares, en particular < 300 bares,
5. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como medio se utiliza un gas, en particular un gas inerte, o un líquido, sometido a mayor presión.
- 25 6. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la parte marrón está provista de un revestimiento, en particular un revestimiento polimérico, que encierra las superficies exteriores de la parte marrón después del tratamiento con el plastificante y antes de la exposición a un medio bajo mayor presión.
7. Método según la reivindicación 6, caracterizado por que el recubrimiento está formado por un material que se puede eliminar químicamente y/o térmicamente y/o por medio de un disolvente.
- 30 8. Método según la reivindicación 7, caracterizado por que el recubrimiento está formado por un material que se puede eliminar térmicamente, mecánicamente, químicamente y/o por medio de un disolvente, y por que después del proceso de prensado isostático y antes de la etapa d. el recubrimiento se elimina térmicamente, mecánicamente, químicamente y/o con un disolvente.
- 35 9. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el plastificante introducido en la parte marrón después de la etapa c. y antes de la etapa d. se elimina después de que se haya llevado a cabo el proceso de prensado isostático sometiendo la parte marrón a un medio bajo presión aumentada y antes de la etapa de sinterización e., en particular antes de la etapa d.
- 40 10. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el conformado de la parte verde en la etapa b se realiza mediante un proceso de conformado aditivo.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la parte verde se forma en la etapa b. mediante moldeo por inyección de metal o MIM, por colada de barbotina, por extrusión o mediante un proceso de moldeo por compresión.
- 45 12. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la pieza moldeada se produce mediante pulvimetalurgia y en la etapa a. se proporciona un material de partida que contiene polvo metálico.
13. Método según la reivindicación 12, caracterizado por que el polvo metálico utilizado es un polvo de un metal que es más reactivo con el oxígeno que el acero, en particular polvo de titanio, un polvo de aleación de titanio, polvo de aluminio, un polvo de aleación de aluminio, polvo de magnesio o un polvo de aleación de magnesio.

14. Método según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado por que el polvo metálico contiene un polvo metálico duro.

15. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que se produce una pieza moldeada de cerámica y en la etapa a. se proporciona un material de partida que contiene polvo cerámico.

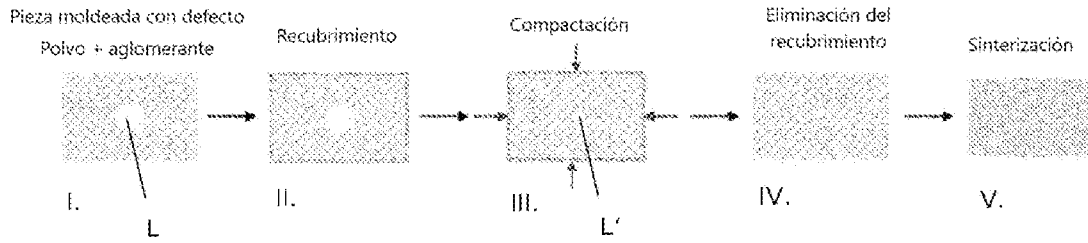


Fig. 1

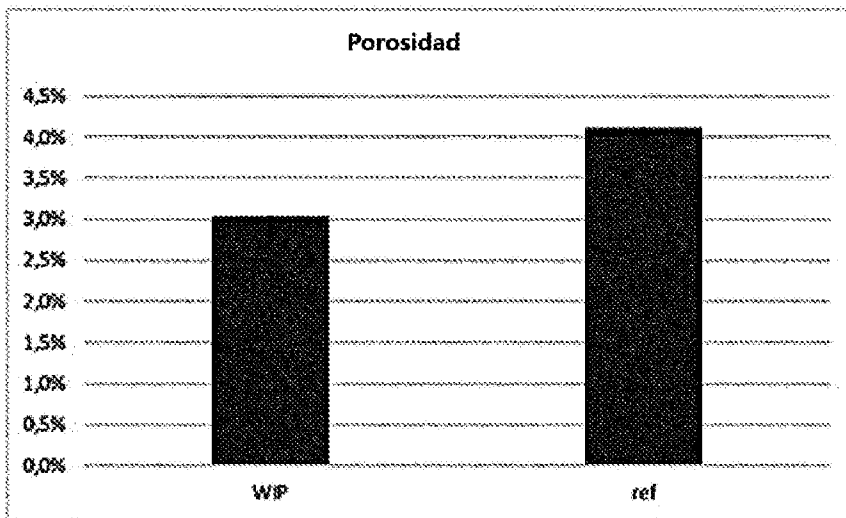


Fig. 2