



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 270 615**

51 Int. Cl.:  
**C22C 33/02** (2006.01)  
**C22C 1/04** (2006.01)  
**B22F 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99947591 .6**  
86 Fecha de presentación : **15.10.1999**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1042523**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.10.2000**

54 Título: **Polvos metálicos micrométricos a base de metales de transición 3d.**

30 Prioridad: **16.10.1998 FR 98 13031**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2007**

73 Titular/es: **EUROTUNGSTENE POUDRES S.A.**  
**9, rue Andre-Sibellas**  
**F-38100 Grenoble, FR**

72 Inventor/es: **Bonneau, Maxime;**  
**Chabord, Sébastien y**  
**Prost, Guy**

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

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

Polvos metálicos micrométricos a base de metales de transición 3d.

La invención se refiere a nuevos polvos metálicos micrométricos a base de metales de transición 3d.

Es sabido que una rama importante de la metalurgia está basada en la fabricación de polvos que puedan ser utilizados en particular como pigmentos o en la realización de piezas sinterizadas.

Las piezas metálicas utilizadas en concreto son generalmente aleaciones metálicas. Se recuerda que las aleaciones metálicas, según las características de solubilidad mutua de los metales constituyentes, pueden ser sistemas monofásicos o polifásicos.

La realización de piezas sinterizadas con ayuda de una mezcla de polvos de metales puros plantea dificultades cuando se quiere obtener una pieza sinterizada homogénea.

Es pues deseable preparar polvos prealeados, en los cuales cada partícula contenga los metales constituyentes de la aleación en las mismas proporciones que el conjunto de los polvos. Los documentos WO 97/21844 y WO 98/49361 describen polvos prealeados de este tipo, en particular con una base de hierro, níquel y cobalto.

Para obtener polvos prealeados, se pueden utilizar en particular técnicas de precipitación simultánea de sales o de hidróxidos metálicos. Los coprecipitados, secados y eventualmente molidos, se someten entonces a la acción de un agente reductor, por ejemplo el hidrógeno, para obtener polvos metálicos.

Cuando se desea trabajar a partir de sales solubles en el agua, se pueden preparar suspensiones que contengan las sales o hidróxidos metálicos en las proporciones requeridas, y someter las suspensiones obtenidas a una operación de secado simultáneo por atomización. Se obtienen de este modo partículas cuya composición de sales y/o hidróxidos metálicos es homogénea. Estas partículas pueden entonces ser reducidas a polvos metálicos prealeados con ayuda de un agente reductor.

Es sabido que las técnicas de elaboración de los polvos metálicos conducen generalmente a la obtención de aglomerados constituidos por varios granos elementales unidos entre ellos puntualmente. Las técnicas de molido permiten generalmente aumentar el número de granos elementales individuales, y reducir el número de granos elementales presentes en los agregados.

Como se indica más arriba, la invención se refiere a polvos micrométricos. En la presente solicitud, se llaman "povos micrométricos" a polvos tales que la mayor dimensión de los granos elementales es superior a 200 nm e inferior a 5 micrómetros. Las dimensiones de los granos elementales pueden medirse en particular con un microscopio electrónico de barrido. Se deben distinguir los polvos micrométricos de los polvos nanométricos, cuyos granos elementales presentan dimensiones inferiores a alrededor de 100 nm.

La invención se refiere a nuevos polvos metálicos tal como se definen en reivindicación 1.

Los polvos de la invención presentan propiedades interesantes en diversas aplicaciones, como se precisará en la continuación de la descripción.

En la presente solicitud, salvo indicaciones contrarias, unos polvos "constituidos esencialmente" por tal y tal metal (constituyentes "esenciales") contienen

cada uno de estos metales en una proporción de más del 3% en peso. Un constituyente como este, cuando puede ser utilizado en una proporción de menos del 3%, se considera entonces como un aditivo en las aleaciones en las que está presente en proporciones tan bajas como esas.

Los aditivos pueden ser en la práctica todos metales o metaloides susceptibles de mejorar las propiedades de los polvos o de las piezas sinterizadas. En unos polvos dados, los aditivos pueden elegirse en particular entre todos los metales que no sean constituyentes esenciales (tal como se han definido más arriba) de los polvos, o los óxidos de estos metales.

La presencia de aditivos puede tener en particular como fin el mejorar las operaciones de sinterizado. Se sabe que la presencia de un aditivo, incluso en cantidades muy pequeñas (por ejemplo del orden del 0.1%) permite a menudo disminuir notablemente la temperatura de sinterizado.

La elección de los aditivos y de su cantidad puede ser determinada por sencillas experiencias de rutina.

En la presente solicitud, los porcentajes de metales son porcentajes en peso, llevados al peso total de los metales de los polvos.

Se sabe que los polvos metálicos presentan tendencia a oxidarse en el aire, aumentando esta oxidación con el tiempo y con el carácter más o menos oxidable de los metales presentes. En los polvos de la invención, el contenido total de oxígeno (medido por reducción con ayuda de carbono), a la salida del horno en el que ha sido realizada la reducción de los hidróxidos y/o de las sales metálicas, es generalmente inferior al 2% con respecto al peso total de los polvos. Optimizando las condiciones operatorias de la reducción por hidrógeno, se puede obtener, si se desea, contenidos de oxígeno claramente más débiles.

Los polvos de la invención pueden prepararse según los métodos de precipitación simultánea y eventualmente de secado por atomización, seguidos por una reducción, que se han descrito más arriba y que se conocen en sí mismos. La elección de la temperatura y del tiempo de reducción puede determinarse con ayuda de sencillas experiencias de rutina, en particular por análisis termogravimétrico. Se puede optimizar el tamaño de los granos elementales sabiendo que este tamaño aumenta con la temperatura y con la duración de calentamiento, durante la operación de reducción.

Se va a describir más particularmente a continuación ciertas familias de polvos que forman parte de la invención.

Entre los polvos de la invención, se citarán en particular:

- (a) aquellos constituidos esencialmente por hierro, por níquel y por cobre, siendo las siguientes las proporciones de los constituyentes: del 10% al 30% para el hierro, del 30% al 50% para el cobre y del 30% al 50% para el níquel; y en particular aquellas que contienen del 15% al 25% de hierro, del 35% al 45% de cobre y el 35% al 45% de níquel.

Polvos como estos pueden utilizarse en particular como ligantes en la preparación por sinterizado de herramientas diamantadas, o también como base para aceros especiales sinterizados.

- (b) los polvos constituidos esencialmente por hierro, por níquel, por cobalto y por cobre, y por al menos un aditivo, siendo las siguientes las proporciones de los constituyentes: menos del 50%, y en particular menos del 40% para el hierro, como máximo el 50% para el cobre, como máximo el 50% para el cobalto, y del 30% al 90% para el conjunto hierro + níquel.

Estos polvos pueden servir como base para aceros especiales sinterizados, o también como ligantes para las herramientas diamantadas sinterizadas.

La invención se refiere igualmente a la utilización de polvos tal como se han definido precedentemente como pigmento magnético en pinturas o como polvos que permitan la realización de piezas sinterizadas utilizables como piezas que conducen la electricidad, soldaduras, imanes, aceros especiales, herramientas de corte o de abrasión, diamantadas o al carburo de titanio o al carburo de tungsteno. Los campos de aplicación de las diversas categorías de polvos se han precisado más arriba.

De forma general, los polvos de la invención, utilizados en la obtención de piezas sinterizadas, presentan la ventaja de mejorar las propiedades mecánicas o físicas de las piezas obtenidas y/o la ventaja de facilitar el sinterizado al permitir en particular trabajar a temperaturas y/o presiones no muy elevadas y/o mejorar la densificación de las piezas sinterizadas.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

#### Ejemplos

##### Ejemplo 1

Excluido del campo de la invención

Se prepara una solución acuosa de cloruros de cobre y de zinc disolviendo en 40 litros de agua 7.27 Kg. de cristales de cloruro de cobre y 1.64 Kg. de cristales de cloruro de zinc. Se vierte esta solución en 40 litros de una solución acuosa de hidróxido de sodio a 123 g/l calentada a 60°C, de forma que se realice la precipitación simultánea de los hidróxidos de cobre y de zinc. El precipitado obtenido de este modo se separa entonces por filtrado después se lava para eliminar el cloruro de sodio. Se vuelve a colocar el precipitado en suspensión en el agua después se seca en un secador atomizador. Por reducción en hidrógeno después por desaglomeración con el molino de martillos, se obtienen unos polvos metálicos que presentan una proporción del 0.9% de oxígeno, del 76.9% de cobre y del 22.1% de zinc. Se mide en el microscopio electrónico de barrido, un tamaño medio de grano elemental de alrededor de 3  $\mu\text{m}$ . Por sinterizado sin presión, se obtienen piezas de microestructura muy homogénea, con un tamaño medio de alrededor de 3  $\mu\text{m}$ . Dureza Brinell: 115.

##### Ejemplo 2

Excluido del campo de la invención

Se prepara una solución acuosa que contiene los cloruros de cobre, de zinc y de hierro disolviendo en 22 litros de agua 10.2 Kg. de cristales de cloruro de cobre, 0.81 Kg. de cristales de cloruro de zinc y 1.75 litros de una solución de cloruro férrico a 152 g/l. Se vierte esta solución en 50 litros de una solución acuosa de hidróxido de sodio a 129 g/l calentada a 60°C, de forma que se efectúe la precipitación simultánea de los hidróxidos de cobre, de zinc y de hierro. El precipi-

itado obtenido de este modo se separa entonces por filtrado después se lava. Se vuelve a colocar el precipitado en suspensión en el agua después se seca en un secador atomizador. Por reducción en hidrógeno después por desaglomeración con el molino de martillos, se obtienen unos polvos metálicos que presentan una proporción del 1.9% de oxígeno, del 82.5% de cobre, del 9.3% de zinc y del 6% de hierro.

##### Ejemplo 3

Excluido del campo de la invención

Se prepara una solución acuosa que contiene los cloruros de cobre, de níquel y de hierro mezclando 0.16 litros de una solución de cloruro de cobre (a 211 g/l de cobre) con 0.615 litros de una solución de cloruro de níquel (a 170.6 g/l de níquel) y 16.63 litros de una solución de cloruro férrico (a 202 g/l de hierro). Se vierte esta solución con agitación en 40 litros de una solución de hidróxido de sodio que titula 213 g/l calentada a 60°C, de forma que se efectúe la precipitación simultánea de los hidróxidos de cobre, de níquel y de hierro. El precipitado obtenido de este modo se separa entonces por filtrado después se lava. Se vuelve a colocar el precipitado en suspensión en el agua a razón de alrededor de 5 litros de agua por 1 Kg. de precipitado. Se añade a esta suspensión una solución de ácido molibídico (que titula 135 g/l de molibdeno) a razón de 0.01 litros de esta solución molibídica por Kg. de precipitado. Se seca la suspensión en un secador atomizador. Por reducción en hidrógeno después por desaglomeración con el molino de martillos, se obtienen unos polvos metálicos que titulan 1.39% de oxígeno, 93.8% de hierro, 3.15% de níquel, 1.2% de cobre y 0.53% de molibdeno. La superficie específica de los polvos medida por el método BET es de 0.54 m<sup>2</sup>/g. Se compactan entonces en frío los polvos obtenidos por el procedimiento descrito más arriba en muestras paralelepípedas de alrededor del 60% de densidad relativa, es decir cuya densidad representa el 60% de la densidad teórica. Por una operación de sinterizado en horno en hidrógeno (subida en 5 horas a 1100°C, después escalón de 1 hora a 1100°C, seguido de enfriamiento en alrededor de 12 horas) las piezas presentan una reducción de volumen debido a la sinterización del 26%.

##### Ejemplo 4

Excluido del campo de la invención

Se prepara una solución acuosa que contiene los cloruros de cobalto y de níquel mezclando 14 litros de una solución de cloruro de cobalto a 172 g/l de cobalto con 13.7 litros de una solución de cloruro de níquel a 175.9 g/l de níquel. Se vierte esta solución con agitación en 40 litros de una solución de hidróxido de sodio que titula 187.5 g/l calentada a 60°C, de forma que se efectúe la precipitación simultánea de los hidróxidos de cobalto y de níquel. El precipitado obtenido de este modo se separa entonces por filtrado después se lava. Se vuelve a colocar el precipitado en suspensión en el agua a razón de 5 litros de agua por 1 Kg. de precipitado. Por secado de la suspensión en un secador atomizador, después por reducción en hidrógeno, y desaglomeración con el molino de martillos, se obtienen unos polvos metálicos que titulan 0.51% de oxígeno, 49.7% de cobalto y 49.7% de níquel. Se mide en el microscopio electrónico de barrido, un tamaño medio de grano elemental de alrededor de 2  $\mu\text{m}$ . La superficie específica medida por el método BET es de 0.86 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo 5 a 14

De forma análoga, se han preparado polvos prea-

leados cuya composición de metales es la siguiente:

- Hierro 20.3; níquel 40; cobre 39.7.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

### 1. Polvos metálicos prealeados constituidos

- por al menos dos constituyentes esenciales, elegidos entre los metales de transición, hierro, níquel, cobalto y cobre, con cada uno de los constituyentes esenciales que está presente en los susodichos polvos a razón de más del 3% en peso con respecto a su peso total, y , llegado el caso,
- por al menos un aditivo, estando presente el susodicho aditivo en los susodichos polvos a razón de menos del 3% en peso con respecto a su peso total, y siendo elegido entre los metales que no son constituyentes esenciales de los susodichos polvos o los óxidos de estos metales,

presentando los susodichos polvos dimensiones de grano elemental medidas en el microscopio electrónico de barrido superiores a 200 nm e inferiores a 5  $\mu\text{m}$ , y siendo elegidos entre:

- a) unos polvos constituidos por tres constituyentes esenciales representados por el hierro, el níquel y el cobre siendo las siguientes las proporciones de los constituyentes: del 10% al 30% para el hierro, del 30% al 50% para el cobre y del 30% al 50% para el níquel; y

b) unos polvos constituidos por cuatro constituyentes esenciales representados por el hierro, el níquel, el cobalto y el cobre, y al menos un aditivo, siendo las siguientes las proporciones de los constituyentes: menos del 50% para el hierro, no más del 50% para el cobre, no más del 50% para el cobalto, y del 30% al 90% para el conjunto de hierro + níquel.

2. Polvos según la reivindicación 1, constituidos por tres constituyentes esenciales representados por el hierro, el níquel y el cobre, y siendo las siguientes las proporciones de los constituyentes: del 10% al 30% para el hierro, del 30% al 50% para el cobre y del 30% al 50% para el níquel.

3. Polvos según la reivindicación 2, que contienen del 15% al 25% de hierro, del 35% al 45% de cobre y del 35% al 45% de níquel.

4. Polvos según la reivindicación 1, constituidos por tres constituyentes esenciales representados por el hierro, el níquel, el cobalto y el cobre, y por al menos un aditivo, siendo las siguientes las proporciones de los constituyentes: menos del 50% para el hierro, no más del 50% para el cobre, no más del 50% para el cobalto, y del 30% al 90% para el conjunto hierro + níquel.

5. Polvos según la reivindicación 4, que contienen menos del 40% de hierro.

6. Utilización de polvos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la realización de piezas sinterizadas.