

6473



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION  
CLASE C-22  
SUBCLASE C

381232

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Domicilio: WILMINGTON, Delaware 19898, USA.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE UN CUERPO RESISTENTE DENSO DE COBAL  
TO Y CARBURO DE WOLFRAMIO".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense  
se nº 846.525 del 31 julio 1.969.

-----

MGS.-





1 procedimiento presentan una mayor resistencia para una  
dureza dada que los cuerpos de la misma composición quí-  
mica preparados por un procedimiento tradicional desin-  
terización.

5 COMPENDIO

En resumen, esta invención se dirige a un proce-  
dimiento de preparación de cuerpos densos y resistentes  
de cobalto y carburo de wolframio, que comprende las eta-  
pas de:

10 1) preparar una mezcla íntima en polvo de cobalto y car-  
buro de wolframio, con una superficie específica com-  
prendida entre 1 y 7 m<sup>2</sup>/g y un contenido en oxígeno  
inferior al 1,0 % en peso, estando constituida esen-  
cialmente dicha mezcla por:

15 a) 3 a 25 % en peso de cobalto con un tamaño medio de  
partícula comprendido entre 0,1 y 5 micras y

b) 97 a 75 % en peso de carburo de wolframio, con un  
tamaño medio de partícula comprendido entre 0,1 y  
2 micras;

20 2) compactar dicha mezcla bajo una presión de 1000 a  
100.000 psi (70,3 a 7.031 kg/cm<sup>2</sup>) hasta formar un  
cuerpo coherente con una densidad superior al 30 % de  
la teórica;

25 3) desgasificar el cuerpo a vacío, elevando la temperatu-  
ra desde la utilizada en el prensado en frío hasta una



1

temperatura comprendida entre 1100°C y la temperatura inmediatamente inferior a la temperatura eutéctica de la composición, a una velocidad no superior a 10°C por minuto;

5

4) a continuación elevar la temperatura hasta  $T_s$  a una velocidad de  $R_s$ , manteniendo el cuerpo bajo vacío,

donde:

$$T_s = \left[ \frac{(6,500 - \log_{10} (M-0,300))}{0,0039} \pm 50 \right] \text{ } ^\circ\text{C.}$$

10

$$R_s = [(1,25M + 45) \pm 10] \text{ } ^\circ\text{C. por minuto y}$$

M = el porcentaje en peso de cobalto basado en el peso de cobalto y carburo de wolframio;

5) mantener bajo vacío la temperatura  $T_s$  durante un periodo de tiempo no superior a 10 minutos; y

15

6) enfriar el cuerpo desde  $T_s$  a 800°C, en una atmósfera exenta de oxígeno, en un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 30 minutos.

BREVE DESCRIPCION DE LA FIGURA

20

La figura representa un gráfico de la temperatura máxima de desgasificación para cualquier mezcla dada de cobalto/carburo de wolframio, en función del porcentaje en peso de cobalto en la mezcla.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Polvos de partida

25

Los polvos utilizados en la primera etapa de es-



te procedimiento son mezclas finamente divididas que comprenden de 3 a 25 % en peso de cobalto, preferiblemente de 6 a 20 % y 75 a 97 % en peso de carburo de wolframio, preferiblemente de 80 a 94 %. Las mezclas pueden prepararse a partir de polvos de cobalto con un tamaño medio de partícula final comprendido entre 0,1 y 5 micras, preferiblemente entre 0,1 y 1 micras y polvos de carburo de wolframio con un tamaño medio de partícula final comprendido entre 0,1 y 2 micras, preferiblemente entre 0,1 y 1,0 micras. La superficie específica de los polvos de partida de cobalto-carburo de wolframio debe ser de 1 a 7 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 2 a 5 m<sup>2</sup>/g. Los mejores resultados se obtienen utilizando polvos con superficies específicas comprendidas entre 2 y 3 m<sup>2</sup>/g.

Pueden utilizarse en este procedimiento polvos en los que las partículas estén agregadas, siempre que los agregados sean menores de 50 micras y preferiblemente menores de 10 micras en su máxima dimensión. Cuanto más débiles sean los agregados, más adecuados son para uso en este procedimiento. Los polvos que están sinterizados parcialmente, formando agregados resistentes, en general no son efectivos en este procedimiento debido a que son difíciles de prensar en frío hasta una densidad superior al 30 % de la teórica y esto da lugar a la aparición de poros en los cuerpos sinterizados finales. El grado de



1070

1           agregación y el tamaño de los agregados puede ser deter-  
minado mediante micrografías ópticas o electrónicas de  
los polvos. Asimismo, si el polvo puede ser prensado en  
frío hasta una densidad superior al 30 %, y preferible-  
5           mente superior al 50 % de la densidad teórica, el estado  
de agregación es satisfactorio para el procedimiento de  
esta invención. Para los fines de la invención, los más  
adecuados son los polvos que se encuentran sustancialmen-  
te no agregados. La mayor parte de los polvos comerciales  
10           caen dentro de esta última categoría.

          Como el procedimiento de esta invención se dirige  
a un proceso de sinterización rápida y a la producción  
de un cuerpo denso de grano fino, se prefiere utilizar  
un polvo de partida fino. No obstante, el polvo no debe  
15           ser excesivamente fino, ya que puede producir una o más  
de las siguientes dificultades:

(a) Debido a la gran superficie específica asocia-  
da con un tamaño de partícula fino, es difícil obtener  
una alta densidad por prensado en frío. Para asegurar una  
20           densificación completa por el procedimiento de esta inven-  
ción, la densidad prensada en frío debe ser superior al  
30 % de la densidad teórica y preferiblemente superior  
al 50 % y todavía mejor superior al 60 %. Las presiones  
de compactación requeridas para conseguir estas densida-  
25           des son del orden de 1000 a 100.000 psi (70,3 a 7031 kg/cm<sup>2</sup>).

64-73



JUN 1977

1

(b) Un cuerpo prensado en frío con un tamaño de partícula muy fino se encoge tanto y tan rápidamente que durante la sinterización, tiende a separarse, creando defectos en el cuerpo tales como numerosas fisuras pequeñas.

5

(c) Cuanto más fino sea el polvo, más rápidamente adsorbe humedad y oxígeno del aire. Los polvos adecuados para el prensado en frío deben tener un contenido en oxígeno inferior al 1 %, preferiblemente inferior al 0,5 % y todavía mejor al 0,3 %. Si el contenido en oxígeno es demasiado alto, puede conducir a pérdidas de carbono y excesiva desgasificación, lo que a su vez produce agujeros o fisuras. Además, la composición final puede ser deficiente en carbono, lo que algunas veces da lugar a propiedades inferiores debido, por ejemplo, a la presencia de fases indeseables, como la fase eta,  $Co_3W_3C$ .

10

15

20

(d) Las partículas excesivamente finas son extraordinariamente activas debido a su gran superficie específica y el crecimiento se produce muy rápidamente y es difícil de controlar; por lo tanto, pueden producirse granos indeseablemente grandes.

Procedimiento

Etapa 1)

25

Las mezclas de cobalto-carburo de wolframio a partir de las cuales se obtienen los cuerpos de la inven-



1 ción, se preparan por procesos de molienda mecánicos.  
Además de la reducción en el tamaño de partícula, otro  
objeto del proceso de molienda es distribuir el cobal-  
to sobre la superficie de las partículas de carburo de  
5 wolframio, obteniendo así una mezcla muy íntima de los  
dos componentes.

Existen muchos tipos de equipos conocidos en la  
técnica tales como molinos de bolas, molinos vibrato-  
rios y molinos a chorro, que pueden ser utilizados pa-  
ra realizar la molienda. Uno de los métodos preferidos  
10 es la molienda a bolas en molinos rotatorios. Los compo-  
nentes se cargan en un molino de bolas de acero, junto  
con un medio de molienda adecuado, por ejemplo peque-  
ños cilindros de carburo de wolframio aglutinado con co-  
balto y un líquido inerte como acetona o un aceite hidro-  
15 carbonado de volatilidad media, y se muelen entre sí du-  
rante un periodo de tiempo que depende del grado de mol-  
turación requerido y que generalmente es de 1 a 5 días.  
Si se desea conseguir una mayor reducción del tamaño de  
20 partícula o mayor desagregación del carburo de wolframio  
inicial, con frecuencia es ventajoso moler el carburo de  
wolframio durante varios días antes de agregar el cobal-  
to y después moler la mezcla durante 1 o 2 días más pa-  
ra distribuir el cobalto sobre el carburo de wolframio  
25 finamente molido. Otro procedimiento interesante consis-



JUN 1970

1 te en cargar los polvos de carburo de wolframio y de  
cobalto en un molino vibratorio, utilizando el mismo  
tipo de medio de molienda y de fluido que en los molinos  
de bolas rotatorios previamente descritos. Normalmente,  
5 con un molino vibratorio se requieren tiempos de  
molienda más cortos que con un molino giratorio para conseguir  
un grado similar de molturación y mezcla.

El fluido utilizado en la operación de molienda se separa del polvo, generalmente por destilación. Las  
10 fases de secado finales se realizan preferiblemente bajo vacío,  
por ejemplo de 0,5 torr, y el polvo seco se tamiza después a través  
de un tamiz de 70 mallas de las normas estadounidenses. La superficie  
específica de los polvos debe estar comprendida entre 1 y 7 m<sup>2</sup>/g y  
15 preferiblemente entre 2 y 5 m<sup>2</sup>/g y los mejores resultados se obtienen  
con polvos con unas superficies específicas del orden de 2 a 3 m<sup>2</sup>/g.  
Los polvos más finamente divididos se oxidan rápidamente en contacto  
con la atmósfera e incluso pueden ser pirofóricos. Estos polvos  
20 pueden ser desactivados después de secos y hechos adecuados para la  
manipulación en la atmósfera, exponiéndolos primero a una atmósfera  
inerte como nitrógeno y después introduciendo gradualmente oxígeno  
en la atmósfera inerte para proporcionar un revestimiento protector  
de óxido. Sin embargo,  
25 los polvos resultantes deben contener menos de 1 % de



870

1

oxígeno, preferiblemente menos del 0,5 % y todavía mejor menos del 0,3 %. En el caso de los polvos muy finos con unas superficies específicas próximas a  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ , incluso este tratamiento puede fallar para desactivar el polvo o el contenido final en oxígeno puede ser demasiado alto y estos polvos tienen que ser manipulados en una atmósfera inerte durante las operaciones posteriores de compactación y sinterización.

5

Etapa 2)

10

La segunda etapa consiste en el prensado en frío de las mezclas de cobalto-carburo de wolframio hasta una densidad superior al 30 % de la teórica. El cuerpo prensado en frío debe estar esencialmente exento de huecos de un tamaño mayor de unas 10 micras, siendo el tamaño de los huecos tanto más pequeño cuanto mayor sea la densidad del cuerpo prensado en frío. Así, un cuerpo con una densidad aparente del 60 % después de prensado en frío contiene pocos huecos mayores de 5 micras. Los huecos más grandes permanecen incluso después de la etapa de sinterización, dando lugar a la obtención de cuerpos débiles. Por consiguiente, la densidad aparente después de prensado en frío debe ser del 30 % de la teórica, preferiblemente del 50 % y todavía mejor del 60 %.

15

20

25

Los polvos secos se configuran en lingotes de forma adecuada, por ejemplo en forma de varillas redon-



1           das, barras cuadradas o piezas de forma más complicada,  
          cargándolos en un molde adecuado y compactándolos bajo  
          presión. Los moldes pueden ser de acero, de carburo de  
5           wolframio aglutinado con cobalto o de cualquier otro ma-  
          terial adecuadamente resistente. Después de cargar la  
          cantidad deseada de polvo e insertar los pistones, el  
          polvo se compacta mediante la aplicación a la muestra  
          de presiones comprendidas entre 1000 y 20.000 psi  
          (70 y 1406 kg/cm<sup>2</sup>). Esta compactación puede realizarse  
10          en prensas de repetición convencionales, del tipo uti-  
          lizado ahora en la industria de los carburos. Alterna-  
          tivamente, el polvo puede configurarse en una forma de-  
          sada utilizando una prensa isostática. En una prensa  
          de este tipo, normalmente el polvo es cargado en un mol-  
15          de de goma cuya cavidad tiene la forma requerida y, des-  
          pués de cerrar el molde herméticamente, se introduce en  
          una cámara de presión hidrostática y se somete a presio-  
          nes de 40.000 a 100.000 psi (2812 a 7031 kg/cm<sup>2</sup>) para  
          producir un cuerpo coherente. El prensado en frío pue-  
20          de realizarse a la temperatura ambiente o a temperatu-  
          ras tan altas como 100-200°C.

Etapa 3)

          El lingote prensado en frío es transferido a  
          continuación a un horno de alto vacío capaz de ser ca-  
25          lentado rápidamente hasta 1600°C, mediante una resisten



1           cia eléctrica o por inducción. Los lingotes pueden es-  
tar soportados en bandejas de alúmina o sobre una capa  
de óxido de aluminio en polvo contenido en una bandeja  
de grafito o cualquier medio inerte que no interaccione  
5           con el cobalto ni con el carburo de wolframio a las tem-  
peraturas de sinterizado.

          Después de introducido en el horno, el cuerpo  
coherente es desgasificado elevando la temperatura en  
alto vacío, siendo preferiblemente la presión inferior  
10          a 0,1 torr. Las partículas muy finas contienen una ex-  
traordinaria cantidad de vapores adsorbidos que pueden  
desarrollar una presión interna y agrietar la estructu-  
ra a menos que se conceda un amplio tiempo para que los  
vapores escapen a través de los finísimos poros. Con ob-  
15          jeto de desgasificar el cuerpo, se calienta desde la tem-  
peratura ambiente, a una velocidad no superior a 10°C  
por minuto, hasta una temperatura comprendida entre  
1100°C y un valor inmediatamente inferior a la tempera-  
tura eutéctica de la composición bajo alto vacío, sien-  
do preferiblemente la presión inferior a 0,1 torr. La  
20          temperatura real a la que será calentada el cuerpo cohe-  
rente depende de la composición; por ejemplo, se prefiere  
una temperatura de 1100°C para las composiciones que con-  
tienen 12 % o más de cobalto, mientras que se prefiere  
25          una temperatura de 1200°C para las composiciones que con-



1 tienen 6 % de cobalto. Pueden utilizarse temperaturas  
más altas siempre que no pasen de la temperatura eutécti-  
ca para una composición particular. Como la sinteri-  
zación comienza por encima de unos 1100°C, la temperatu-  
5 ra en todo el lingote debe mantenerse muy uniforme. Si  
la parte exterior se calienta más y se encoge más depri-  
sa que el interior, se producen defectos. Con los polvos  
prensados de grano muy fino que comienzan a sinterizar  
a una temperatura desusadamente baja, es muy crítica la  
10 uniformidad de temperatura en todo el lingote.

La temperatura máxima de desgasificación, es  
decir la temperatura por debajo de la cual la muestra  
es desgasificada durante el lento calentamiento, puede  
ser determinada para cualquier mezcla dada de cobalto-  
15 carburo de wolframio utilizando la figura que acompaña  
a esta memoria, en la que se encuentra representada la  
temperatura máxima de desgasificación en función del  
porcentaje de cobalto.

La superficie específica del cuerpo después de  
20 la desgasificación de preferencia no debe ser superior  
al 90 % de la superficie específica del polvo a partir  
del cual se ha prensado en frío el cuerpo, y preferible-  
mente no debe ser superior al 70 % y todavía mejor no  
superior al 50 %. Además, después de la desgasificación,  
25 la densidad aparente debe ser superior al 60 % de la



1 teórica y preferiblemente superior al 70 % de la  
teórica.

Etapa 4)

5 La Etapa 4 en el presente procedimiento es  
crítica. Después de desgasificar, el cuerpo coherente  
es calentado rápidamente a la temperatura de sinteriza-  
ción  $[T_s]$ , manteniendo un alto vacío, siendo preferi-  
blemente la presión inferior a 0,1 torr. La sinteriza-  
ción convencional de los cuerpos de carburo de wolfra-  
10 mio que contienen de 3 a 25 % en peso de cobalto se  
realiza en un intervalo comprendido entre 1250°C y  
1500°C, durante un periodo de tiempo comprendido entre  
1/2 hora y varias horas para asegurar una densificación  
completa. En el procedimiento del presente invento, la  
15 sinterización se realiza elevando la temperatura en al-  
gunos minutos hasta la temperatura máxima de sinteriza-  
ción.

La temperatura de sinterización  $[T_s]$  se determi-  
na de acuerdo con la ecuación:

20

$$T_s = \left[ \frac{(6.500 - \log_{10} (M-0.300))}{0,0039} \pm 50 \right] ^\circ C$$

donde M es el porcentaje en peso de cobalto basado en  
la cantidad total de cobalto y carburo de wolframio.  
La ecuación expresa el intervalo permisible de  $T_s$ . La

25



1976

1 velocidad a la cual se calientan los cuerpos coherentes  
a  $T_s$  se determina mediante la siguiente ecuación:

$$R_s = [1.25M + 45] \text{ } ^\circ\text{C/min.},$$

5 donde

$R_s$  = velocidad de calefacción en  $^\circ\text{C}/\text{minutos}$  y  
M tiene el significado dado anteriormente.

Etapa 5)

10 La quinta etapa del procedimiento consiste simplemente en mantener la temperatura de sinterización,  $T_s$ , durante un periodo de tiempo comprendido entre 0 y 10 minutos, preferiblemente entre 2 y 5 minutos, manteniendo un alto vacío, siendo preferiblemente la presión inferior a 0,1 torr. Es importante que el periodo de tiempo durante el cual el cuerpo se mantiene a  $T_s$  no  
15 pase de 10 minutos, con objeto de reducir al mínimo el crecimiento de grano del carburo de wolframio y del cobalto.

Etapa 6)

20 Otra etapa crítica en el presente procedimiento es la etapa de enfriamiento después de la sinterización. El cuerpo sinterizado debe ser enfriado rápidamente desde la temperatura de sinterización hasta unos  $800^\circ\text{C}$ , dentro de un periodo comprendido entre 5 minutos y 30 minutos, manteniendo un ambiente exento de oxígeno. De  
25 preferencia, el producto debe ser enfriado desde la tem

381232



1           peratura de sinterización a 800°C dentro de un periodo  
de 5 minutos a 10 minutos. Después el producto es enfria-  
do desde 800°C a la temperatura ambiente de forma con-  
vencional, es decir se enfría a una velocidad de unos  
5           3 a 5°C por minuto y en esta fase no es esencial la  
protección de la atmósfera.

Después de haber enfriado los cuerpos, son re-  
cuperados y utilizados en los fines propuestos.

10           El invento será comprendido mejor mediante los  
siguientes ejemplos ilustrativos, en los que las partes  
y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contra-  
rio.

#### EJEMPLO 1

15           Este ejemplo describe la preparación de un cuer-  
po denso de carburo de wolframio aglutinado con 12 % de  
cobalto, que posee una gran resistencia y dureza y tie-  
ne un tamaño de grano extremadamente fino y baja porosi-  
dad, obtenido por preparación de una mezcla íntima muy  
finamente dividida de polvos de cobalto y carburo de wol-  
framio, prensado en frío y sinterización en las condicio-  
20           nes descritas a continuación.

25           Un molino de acero de 1 galón (3,78 litros) se  
carga con 14.000 partes de cilindros de molienda de car-  
buro de wolframio aglutinado con 6 % de cobalto, de 1/4  
pulgadas (6,3 mm) de longitud y 1/4 pulgadas (6,3 mm) de



1 diámetro, que han sido acondicionados previamente vol-  
teándolos en acetona dentro del molino durante 2 sema-  
nas, con objeto de desgastar todas las esquinas agudas  
y hasta que el índice de desgaste en las condiciones de  
5 molienda utilizadas es inferior a unos 10 gramos en 5  
días.

En el molino se cargan también 1800 partes de  
polvo fino de carburo de wolframio y 1160 partes de ace-  
tona. El polvo de carburo de wolframio tiene una superfi-  
10 cie específica, determinada por adsorción de nitrógeno,  
de 0,66 m<sup>2</sup>/g. Según las medidas de ensanchamiento de la  
línea de Rayos X, el tamaño medio de los cristalitas es  
de 370 milimicras. El examen del polvo con un microscopio  
electrónico revela la presencia de agregados densos  
15 con un tamaño comprendido entre 2 y 10 micras, estando  
constituídos los agregados por granos de carburo de wol-  
framio de un tamaño de 0,5 a 2 micras, con un tamaño me-  
dio de 0,5 micras aproximadamente. El análisis químico  
de este polvo es 93,2 % de wolframio, 6,32 % de carbono  
20 total y menos de 0,1 % en peso de oxígeno y de carbono  
libre, respectivamente.

La carga ocupa aproximadamente la mitad del vo-  
lumen del molino. La molienda se realiza girando el mo-  
lino a 800 revoluciones por minuto, estando la tapa her-  
25 méticamente cerrada para evitar la pérdida del conteni-



1 do. La molienda se prosigue durante 48 horas. Después se  
deja enfriar el molino y se abre, agregando 250 partes  
de polvo de cobalto. El polvo de cobalto tiene una super-  
ficie específica de  $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$  y un tamaño medio de grano  
5 de 1 micra aproximadamente. Se cierra el molino y se reanu-  
da la molienda durante 72 horas, a una velocidad de 80 rpm.  
Después se deja enfriar el molino y la tapa se sustituye  
por una cubierta de descarga provista de conexiones de  
entrada y salida, de forma que el contenido es transferi-  
10 do a un depósito mantenido en atmósfera de nitrógeno duran-  
te toda la operación. Para lavar el molino se utilizan tres  
porciones de acetona de 316 partes cada una. Los sólidos  
contenidos en el matraz receptor se dejan sedimentar y la  
mayor parte de la acetona se separa por sifonación. Des-  
15 pués se evacúa el matraz y se calienta desde el exterior  
para separar por destilación la acetona y la temperatura  
del matraz después de completada la destilación se lleva  
a  $125^{\circ}\text{C}$ , manteniendo el contenido bajo un vacío inferior  
a  $0,01 \text{ mm}$  de mercurio durante unas 4 horas. Se enfría el  
20 matraz y se llena con nitrógeno puro, transfiriéndolo a  
una caja de guantes llena de nitrógeno. En este ambiente  
inerte, se sacan los sólidos del matraz y se tamizan a  
través de un tamiz de acuerdo con las normas estadouniden-  
ses de 70 mallas/pulgada ( $27,6 \text{ mallas/cm}$ ). El análisis del  
25 polvo, que se mantiene continuamente bajo nitrógeno, es  $5,42 \%$



1 de carbono total, 0,09 % de carbono libre, 0,31 % de  
oxígeno y 12,76 % de cobalto, siendo el resto wolframio.

5 El tamaño de partícula de este polvo se caracte-  
riza de la siguiente forma. La superficie específica  
por adsorción de nitrógeno es 2,8 m<sup>2</sup>/g. Después de ex-  
traer el cobalto con ácido clorhídrico concentrado calien-  
te y lavar y secar el carburo de wolframio, la superficie  
específica es 3,5 m<sup>2</sup>/g.

10 El polvo se carga en atmósfera inerte en unos  
moldes de goma con una sección transversal de 7/8 pulga-  
das cuadradas (5,6 cm<sup>2</sup>). Los moldes son de goma de pared  
delgada, con un espesor de pared de 1/16 pulgadas (1,6 mm)  
aproximadamente, con una longitud de unas 4 pulgadas  
15 (10,2 cm) y con uno de sus extremos cerrado. Después de  
introducir el polvo, el otro extremo se cierra hermética-  
mente utilizando un tapón de goma sujeto en su sitio con  
una mordaza de resorte. Los moldes son evacuados mediante  
una aguja hipodérmica conectada a vacío, mientras se gol-  
petea suavemente el molde. A continuación el molde se in-  
20 troduce en una cámara de presión hidrostática y se somete  
a una presión de 60.000 psi (4210 kg/cm<sup>2</sup>), siendo agua el  
medio transmisor de la presión. La presión se aplica de  
forma continua durante 5 minutos. Después se afloja lenta-  
mente la presión a lo largo de un periodo de 2 minutos has-  
25 ta llegar a la atmosférica. A continuación la muestra se



1970

1 saca del molde en atmósfera de nitrógeno.

Los lingotes prensados en frío se introducen en bandejas de óxido de aluminio puro, en las que se calientan y sinterizan en un horno eléctrico de alto vacío.

5 La velocidad de calefacción del lingote es muy lenta y continua. Se extrae el aire de la cavidad del horno mediante una bomba durante un periodo de 10 minutos, hasta que se obtiene una presión de  $1 \times 10^{-4}$  torr. La temperatura del horno se eleva desde  $30^{\circ}$  hasta  $1100^{\circ}$  C a una velocidad uniforme de  $5^{\circ}$  C por minuto. Cuando se alcanzan los  $1100^{\circ}$  C, se aumenta la velocidad de calefacción y se obtiene una temperatura de  $1400^{\circ}$  C en 6 minutos. La muestra se calienta a  $1400^{\circ}$  C durante un total de 5 minutos, bajo una presión de  $0,2 \times 10^{-4}$  torr. A continuación se enfría el horno y la temperatura de la muestra se reduce desde  $1400^{\circ}$  C a  $800^{\circ}$  C en 4 minutos.

15 El lingote sinterizado resultante tiene una resistencia a la ruptura transversal de 600.000 psi ( $42.184 \text{ kg/cm}^2$ ) y una dureza de 90,8 Rockwell A. El examen de la microestructura muestra una porosidad extraordinariamente baja, con una porosidad A-1 en la escala de porosidad ASTM. La distribución del cobalto es muy uniforme y no se observa fase eta ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ). Los granos de carburo de wolframio son prácticamente en su totalidad menores de 20 25 1 micra, generalmente equiaxiales y el tamaño medio de



1 grano es de 0,7 micras.

### EJEMPLO 2

5 Este ejemplo describe la preparación de un cuerpo denso de carburo de wolframio aglutinado con 20 % de cobalto. Un molino de acero de 1 galón (3,78 litros) se carga con 14.000 partes del medio de molienda del Ejemplo 1.

10 Después el molino se carga con 1800 partes de polvo fino de carburo de wolframio y 1160 partes de acetona. El polvo de carburo de wolframio tiene una superficie específica de  $0,66 \text{ m}^2/\text{g}$ , determinada por el método de adsorción de nitrógeno. El polvo está constituido por agregados densos de un tamaño comprendido entre 2 y 10 micras, estando constituidos los agregados por granos de carburo de wolframio de un tamaño de 0,5 a 2 micras. Después  
15 el molino se voltea sobre un rodillo en la forma descrita en el Ejemplo 1, durante 2 días. Después de 2 días de molienda, se agregan 450 partes de polvo de cobalto y se continúa moliendo durante 3 días más. La papilla de cobalto-carburo de wolframio se seca a continuación por el  
20 procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

25 La superficie específica de este polvo es de  $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . A continuación este polvo se prensa en frío isostáticamente a 60.000 psi ( $4210 \text{ kg}/\text{cm}^2$ ) por el procedimiento del Ejemplo 1. A continuación la muestra prensada



1 es sinterizada en un horno, que se evacúa hasta una  
presión de  $1 \times 10^{-4}$  torr. Antes de alcanzar la tempera-  
tura de sinterización final, las muestras se desgasifican  
lentamente calentándolas hasta  $1050^{\circ}\text{C}$  a una velocidad uni-  
5 forme de unos  $5^{\circ}\text{C}$  por minuto. La velocidad de calefacción  
final es de unos  $70^{\circ}\text{C}$  por minuto y la muestra se mantie-  
ne a la temperatura máxima de sinterización de  $1380^{\circ}\text{C}$   
durante 5 minutos. Transcurridos estos 5 minutos de re-  
tención, el horno se enfría hasta unos  $800^{\circ}\text{C}$  dentro de  
10 un periodo de 4 minutos y después se enfría a la tempera-  
tura ambiente.

El lingote sinterizado resultante tiene una re-  
sistencia a la ruptura transversal de 540.000 psi  
(37.966  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ). y una dureza de 87,2 Rockwell A. La mues-  
15 tra tiene una porosidad baja (A-1 en la escala ASTM) y  
un tamaño de grano y una distribución de cobalto unifor-  
mes.

#### UTILIDAD

El procedimiento de esta invención se utiliza pa-  
20 ra la preparación de cuerpos compactos densos, de grano  
desusadamente fino, de gran resistencia y tenacidad. Los  
cuerpos de carburo de wolframio aglutinados con cobalto  
preparados por el procedimiento de esta invención son  
útiles como herramientas para el corte de metales, espe-  
25 cialmente en las operaciones en las que los carburos aglu

64978



1 tinados con cobalto, sinterizados convencionalmente,  
5 tienen tendencia a astillarse, como en el fresado de  
10 aleaciones duras de acero.

5

10

15

20

25

**381232**



1

En resumen, la patente de invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento para la preparación de un cuerpo resistente denso de cobalto y carburo de wolframio, que comprende las etapas de:

10

1) calentar bajo vacío un cuerpo, constituido esencialmente por 3 a 25 % en peso de cobalto y 97 a 75 % en peso de carburo de wolframio y con una densidad superior al 30 % de la teórica, hasta una temperatura comprendida entre 1100°C y un valor inmediatamente inferior a la temperatura eutéctica de la composición, a una velocidad no superior a 10°C por minuto;

15

2) a continuación elevar la temperatura hasta T<sub>s</sub> a una velocidad de R<sub>s</sub>, manteniendo el cuerpo bajo vacío, donde:

20

$$T_s = \left[ \frac{6,500 - \log_{10} (M-0,300)}{0,0039} \right] \pm 50 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$R_s = [ (1,25M + 45) \pm 10 ] \text{ } ^\circ\text{C por minuto, y}$$

M = porcentaje en peso de cobalto basado en el peso de cobalto y carburo de wolframio;

25

3) mantener, bajo vacío, la temperatura T<sub>s</sub> durante un pe



1 periodo de tiempo no superior a 10 minutos; y  
4) enfriar el cuerpo desde  $T_s$  a  $800^{\circ}\text{C}$  en atmósfera exenta de oxígeno, durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 30 minutos.

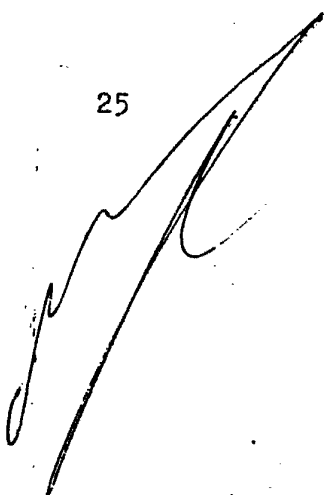
5 2. Un procedimiento para la preparación de un cuerpo resistente denso de cobalto y carburo de wolframio, que comprende las etapas de:

10 1) preparación de una mezcla íntima en polvo de cobalto y carburo de wolframio, con una superficie específica de 1 a  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  y un contenido en oxígeno inferior al 1,0 % en peso, estando constituida esencialmente esta mezcla por:

- 15 a) 3 a 25 % en peso de cobalto con un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,1 y 5 micras y  
b) 97 a 75 % en peso de carburo de wolframio, con un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,1 y 2 micras;

20 2) compactar dicha mezcla bajo una presión de 100 a 100.000 psi ( $70,3$  a  $7031 \text{ kg/cm}^2$ ) hasta formar un cuerpo coherente con una densidad superior al 30 % de la teórica;

25 3) desgasificar el cuerpo bajo vacío elevando la temperatura desde la temperatura de prensado en frío hasta una temperatura comprendida entre  $1100^{\circ}\text{C}$  y un valor inmediatamente inferior a la temperatura eutéctica de la composición, a una velocidad no superior a  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto;





1 4) a continuación elevar la temperatura hasta  $T_s$  a una  
velocidad de  $R_s$ , manteniendo el cuerpo bajo vacío,  
donde:

5 
$$T_s = \left[ \left( \frac{6,500 - \log_{10} (M-0,300)}{0,0039} \right) \pm 50 \right] \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$R_s = [(1,25M + 45) \pm 10] \text{ } ^\circ\text{C por minuto y}$$

M = porcentaje en peso de cobalto basado en el pe-  
so de cobalto y carburo de wolframio;

10 5) mantener, bajo vacío, la temperatura  $T_s$  durante un  
periodo de tiempo no superior a 10 minutos; y

6) enfriar el cuerpo desde  $T_s$  a  $800^\circ\text{C}$  en atmósfera exen-  
ta de oxígeno, durante un periodo de tiempo compendi-  
do entre 5 y 30 minutos.

15 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2,  
en el que la mezcla está constituida esencialmente por:

a) 6 a 20 % en peso de cobalto y

b) 94 a 80 % en peso de carburo de wolframio.

20 4. Un procedimiento según la Reivindicación 2,  
en el que el tamaño medio de partícula del carburo de wol-  
framio está comprendido entre 0,1 y 1,0 micras.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 2,  
en el que el tamaño medio de partícula del cobalto está  
comprendido entre 0,1 y 1,0 micras.

25 6. Un procedimiento según la Reivindicación 2,  
en el que el cuerpo coherente es prensado en frío en la



1 Etapa 2 hasta que tiene una densidad superior al 50 %  
de la teórica.

5 7. Un procedimiento según la Reivindicación 2,  
en el que el cuerpo coherente es prensado en frío en  
la Etapa 2 hasta que tiene una densidad superior al 60 %  
de la teórica.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 2,  
en el que el periodo de tiempo en la Etapa 5 no es supe-  
rior a 5 minutos.

10 9. Un procedimiento según la Reivindicación 2,  
en el que el periodo de tiempo en la Etapa 6 es de 5 a  
10 minutos.

15 10. Un procedimiento para la preparación de un  
cuerpo resistente denso de cobalto y carburo de wolframio,  
que comprende las etapas de:

20 1) preparar una mezcla íntima en polvo de cobalto y carbu-  
ro de wolframio con una superficie específica de 2 a  
5 m<sup>2</sup>/g y un contenido en oxígeno inferior a 0,5 % en  
peso, estando constituida esencialmente dicha mezcla  
por:

- 25
- a) 6 a 20 % en peso de cobalto, con un tamaño medio de  
partícula comprendido entre 0,1 y 1,0 micras y
  - b) 94 a 80 % en peso de carburo de wolframio, con un  
tamaño medio de partícula comprendido entre 0,1 y  
1,0 micras;



- 1            2) compactar dicha mezcla bajo una presión comprendida entre 1000 y 100.000 psi (70,3 y 7031 kg/cm<sup>2</sup>) hasta formar un cuerpo coherente con una densidad superior al 60 % de la teórica;
- 5            3) desgasificar el cuerpo bajo vacío, elevando la temperatura desde la temperatura de prensado en frío hasta un valor comprendido entre 1100<sup>o</sup>C y una temperatura inmediatamente inferior a la temperatura eutéctica de la composición, a una velocidad no superior a 10<sup>o</sup>C por minuto;
- 10           4) a continuación elevar la temperatura hasta T<sub>S</sub> a una velocidad de R<sub>S</sub>, manteniendo el cuerpo bajo vacío, donde:

15           
$$T_S = \left[ \left( \frac{6,500 - \log_{10} (M-0,300)}{0,0039} \right) \pm 50 \right] \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$R_S = [(1,25M + 45) \pm 10] \text{ } ^\circ\text{C por minuto, y}$$

M = porcentaje en peso de cobalto basado en el peso de cobalto y carburo de wolframio;

- 20           5) mantener, bajo vacío, la temperatura T<sub>S</sub> durante un periodo de tiempo no superior a 5 minutos; y
- 6) enfriar el cuerpo desde T<sub>S</sub> a 800<sup>o</sup>C, bajo vacío, en un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 10 minutos.

25           11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se so



1           licita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CUER  
PO RESISTENTE DENSO DE COBALTO Y CARBURO DE WOLFRAMIO".

5           Todo conforme queda descrito y reivindicado  
en la presente memoria descriptiva que consta de veinti-  
nueve páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 27 junio 1.970

BERNARDO UNGRIA

P. P.

10

15

20

25

381232

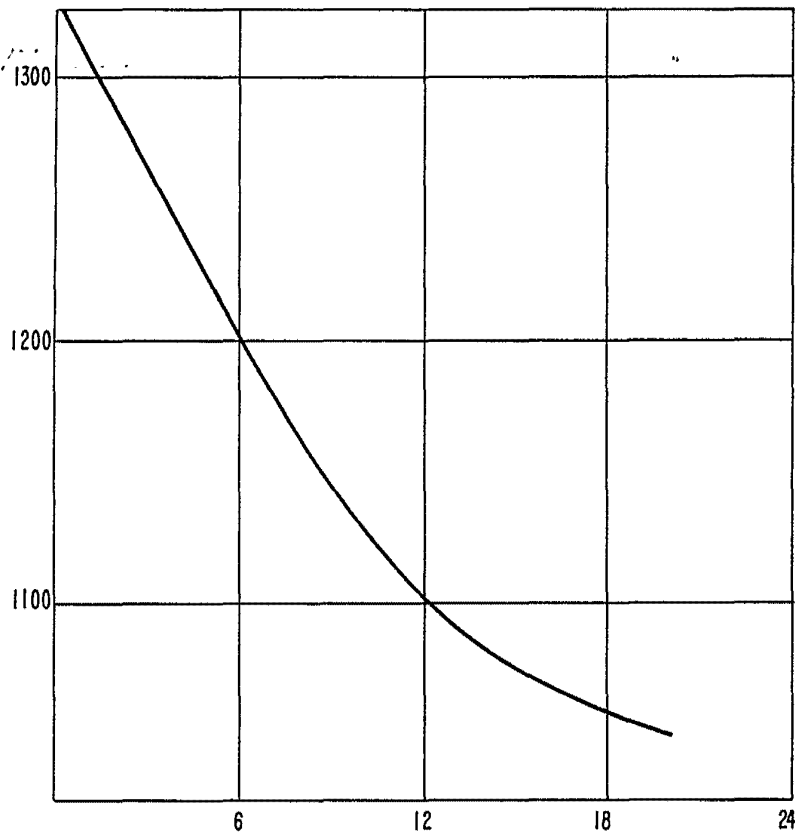
SPAIN

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

HOJA UNICA

381232

27



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 27 DE junio DE 1970  
BERNARDO UNERIA  
P. P.