

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES	11	21	NUMERO	475258	10	A1
			FECHA DE PRESENTACION	21-11-78		



ESPAÑA

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 27 51 998.8		52 FECHA 22-11-77	53 PAIS Rep. Fed. Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C04B	54 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS MOLDEADOS DEN- SOS POLICRISTALINOS"			
71 SOLICITANTE (S) ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN GMBH (IC-PAT/Dr. Wg Ste.-2443 (Es7704))			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Herzog-Wilhelm-Str. 16, 8000 Munich 2, República Federal Alemana			
72 INVENTOR (ES) Dr. Karl Alexander Schwetz y Dr. Georg Vogt			
73 TITULAR (ES)			
74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 69.620)			

POOR QUALITY

5 Cuerpos moldeados policristalinos densos se fabrican en la técnica hasta hoy día exclusivamente por medio del llamado procedimiento de prensado en caliente o de sinterización a presión debido a la inercia frente a la sinterización del polvo de carburo de boro. Buenos
10 cuerpos sinterizados a base de carburo de boro puro poseen una densidad comprendida entre 2,50 y 2,52 g/cm³ (2,52 g/cm³ corresponden a la densidad teórica de 100 %) y están prácticamente casi exentos de poros (porosidad residual < 1%). Para la caracterización de la resistencia mecánica sirve la resistencia a la rotura por flexión, que en tales cuerpos densos se encuentra en el margen de 300 hasta 400 N/mm².

15 Las posibilidades de conformación en caso de la sinterización a presión son no obstante limitadas, por lo que con ella sólo pueden fabricarse cuerpos relativamente pequeños y conformados de manera geoméricamente sencilla. Además la realización continua de tales procedimientos está unida con un gasto desusadamente elevado.
20 El acabado o ajuste de los cuerpos sinterizados sólo es posible empleando útiles de diamante, debido a la dureza del carburo de boro, que después del diamante y del nitru-
25 ro de boro cúbico es el material más duro hasta ahora más conocido, lo que requiere igualmente un consumo de tiempo y costos considerables.

30 Por esta razón, desde hace mucho tiempo existe la necesidad de reemplazar el procedimiento de prensado en caliente, complicado y de elevado coste también en el caso del carburo de boro, por el procedimiento llamado de sinterización sin presión, conocido de la pulvimetalurgia.

En efecto, este procedimiento permite la fabricación incluso de cuerpos moldeados conformados de manera complicada sin acabado costoso y largo, así como la producción a gran escala rentable de piezas moldeadas en hornos de sinterización de avance que son hechos funcionar de manera continua. Ensayos para la sinterización sin presión de carburo de boro se realizaron ya a fines de los años 60. En tales casos, sin embargo, a temperaturas de sinterización de 2.250° hasta 2.300°C y tiempos de sinterización de 1 hasta 2 horas se obtuvieron cuerpos de carburo de boro solo moderadamente densos, cuyas densidades se encontraban en el margen de 2,0 hasta 2,2 g/cm³, lo que corresponde a 80 hasta 87 % de la densidad teórica del carburo de boro (a continuación abreviada como % DT). En lo que se refiere a la resistencia a la rotura por flexión se indicaron valores de 50 hasta 100 N/mm². Para conseguir densidades superiores (por encima de 90 % DT) los cuerpos tenían que ser calentados tan intensamente que ya aparecía una fusión superficial, lo que perjudicaba naturalmente de manera considerable la exactitud de dimensiones de los mismos. La resistencia a la flexión pudo aumentarse de este modo a valores de hasta 200 N/mm² (véase K. Adlassnig en "Planseeberichte für Pulvermetallurgie", volumen 6° /1958/, páginas 92 - 102).

El hecho de que un polvo de carburo de boro con composición aproximadamente estequiométrica puede ser altamente densificado mediante sinterización sin presión sólo al llegar al margen de las temperaturas de fusión previa (es decir, a temperaturas de aproximadamente 2.300°C), se confirma también por medio de más recientes trabajos de

P.S.Kislyi y B.L. Grabtschuk (Bericht über Untersuchung der Gesetzmässigkeiten bei Erzeugung des hochdichten Borcarbids durch Sinterung, 4º Simposio Europeo de Pulvimetalurgia, Grenoble/Francia, 1975, INIS-mf-2082), referencia en Chem. Abstr., volumen 87 (1977), Nº 140112. Según las afirmaciones de estos autores pudieron obtenerse cuerpos de carburo de boro prácticamente casi exentos de poros, sinterizados sin presión, con porosidades residuales de 0,5 hasta 1 % y con tamaños de granos estructurales de por lo menos 10 hasta 15 μm . Los valores de resistencia mecánica de este carburo de boro sinterizado estaban sin embargo 15 hasta 20 % por debajo de los del carburo de boro consolidado mediante prensado en caliente. En la memoria de patente de los Estados Unidos 4.005.235 se describen además cuerpos sinterizados densos de carburo de boro, que contienen sin embargo carburo de berilio. Para la fabricación de estos cuerpos se mezclaron polvos con tamaños inferiores a la micra de carburo de boro y de carburo de berilio, se prensaron con conformación y a continuación se sinterizaron sin presión a temperaturas en el margen de 2.200 hasta 2.280°C hasta llegar a densidades de por lo menos 85 % DT. Los cuerpos moldeados obtenidos de esta manera son policristalinos, la estructura granular es de 2 fases y tiene granos de carburo de boro redondos con 30 hasta 300 μm de diámetro junto a granos de carburo de berilio menores. Acerca de los valores de resistencia no se presenta ningún dato. Además, por medio de ensayos comparativos se comprobó (véase tabla 1 en la memoria de patente de Estados Unidos mencionada anteriormente), que el polvo con tamaños inferiores a la micra de carburo de boro empleado (super-

ficie específica $16,1 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondiente a un tamaño medio de partículas de $< 0,1 \mu\text{m}$) solo, es decir sin adición de carburo de berilio, a una temperatura de 2.260°C sólo pudo ser sinterizado sin presión hasta una densidad de aproximadamente 72 % DT. Por consiguiente, no le corresponde ninguna importancia decisiva al afinamiento del tamaño de granos del material de partida solo.

Aun cuando conforme a la memoria de patente de Estados Unidos mencionada anteriormente han sido conocidos cuerpos de carburo de boro altamente densificados por medio de sinterización sin presión, éstos, al igual que el procedimiento, tienen todavía varios inconvenientes:

1. La utilización de carburo de berilio intensamente tóxico y muy sensible a la humedad requiere medidas de protección adicionales.

2. Para alcanzar densidades de sinterización superiores a 90 % DT se requieren temperaturas que se aproximan mucho al margen de la zona de fusión previa (aproximadamente 2.300°C), con lo que se plantean elevadas exigencias a una exacta regulación de la temperatura, que puede realizarse sólo difícilmente en este margen.

3. Los cuerpos sinterizados resultantes tienen una estructura de grano relativamente grueso, lo que permite deducir la existencia de valores de resistencia bajos.

4. Los cuerpos sinterizados están unidos con elementos ajenos, es decir contienen impurezas metálicas en forma de carburo de berilio, pero también magnesio y hierro en cantidades de 1 % y más, por lo que su empleo en el campo de la técnica nuclear, por ejemplo como absorbedores de neutrones, no entra prácticamente en consideración.

Por consiguiente, se establece la misión de poner a disposición un procedimiento mejorado para la fabricación de cuerpos moldeados policristalinos a base de carburo de boro mediante sinterización sin presión, con el que se eviten los inconvenientes mencionados anteriormente.

Esta misión se resuelve según la invención mezclando homogéneamente carburo de boro en forma de polvo con una proporción atómica de boro:carbono (B:C) en el margen de 4,5 hasta 3,5 : 1 y una distribución de tamaños de granos de 1 μ m y más finos con un aditivo, que contiene carbono, en forma de carbono amorfo o un material orgánico coquizable a temperaturas de hasta aproximadamente 1.000°C con formación de carbono amorfo, en una cantidad correspondiente a 0,5 hasta 10 % de carbono libre, referido al peso total del carburo de boro, prensado en frío con conformación y sinterizando a continuación los cuerpos previamente conformados, obtenidos de esta manera, con una densidad de por lo menos 50 % de la densidad teórica del carburo de boro, en presencia de una atmósfera inerte frente a carburo de boro o en vacío a una temperatura de 2.100° hasta 2.200°C hasta la formación de los cuerpos moldeados policristalinos con una densidad de por lo menos 90 % de la densidad teórica del carburo de boro.

Los cuerpos moldeados policristalinos fabricados según el procedimiento conforme a la invención constan prácticamente de forma exclusiva, de boro y carbono. Por consiguiente el procedimiento ofrece la ventaja, hasta ahora sólo alcanzable mediante prensado en caliente, de la llamada aglutinación propia del carburo de boro, ya que, además de los átomos de boro y de carbono presentes ya en

el material de partida, no se introducen ningunos elementos o compuestos ajenos, que conducen a cuerpos sinterizados unidos con elementos ajenos. La proporción cuantitativa de los átomos de boro y de carbono en el cuerpo sinterizado puede corresponder a la composición estequiométrica B_4C , lo que se consigue ventajosamente empleando como material de partida un polvo de carburo de boro rico en boro con una proporción atómica de B:C de aproximadamente 4,1 hasta 4,5 : 1 y añadiendo el aditivo que contiene carbono en una cantidad correspondiente a la composición estequiométrica, es decir en una cantidad correspondiente a aproximadamente 0,5 hasta 2 % de carbono libre, referido al peso total del carburo de boro. El contenido de boro que excede de la proporción atómica de B:C 4,0 : 1 reacciona en este caso manifiestamente durante el proceso de sinterización con el carbono añadido, por lo que como producto final resulta un cuerpo moldeado con la composición estequiométrica B_4C , que es prácticamente monofásico, habiéndose de entender por esto que no puede detectarse ni por rayos X ni químicamente carbono libre en forma de grafito.

En el caso de utilizarse grandes cantidades del aditivo que contiene carbono (equivalente a hasta 10 % de carbono libre, referido a la cantidad de carburo de boro utilizada) o partiendo de un polvo de carburo de boro de composición aproximadamente estequiométrica o rico en carbono y de una cantidad del aditivo que contiene carbono, equivalente a hasta aproximadamente 5 por ciento en peso de carbono libre, se obtienen cuerpos sinterizados que contienen grafito, cuyo contenido de carbono libre

(detectable por rayos X en forma de inclusiones de grafito) puede ser hecho variar en el margen de 0,1 hasta 8 por ciento en peso.

5 Para la realización del procedimiento conforme a la invención se emplea ventajosamente como material de partida un polvo de carburo de boro con una pureza de por lo menos 98,5 por ciento en peso, con lo cual ha de entenderse que la suma analítica de boro y de carbono asciende a por lo menos 98,5 por ciento en peso, con una proporción atómica de B:C en el margen de 3,5 hasta 4,5 : 1. Las impurezas metálicas pueden tolerarse en total hasta 0,5 por ciento en peso. La cantidad restante que todavía queda hasta 100 por ciento en peso se reparte entre oxígeno y nitrógeno en forma de óxido de boro y nitruro de boro adheridos, 15 siendo la suma analítica de oxígeno + nitrógeno ≤ 1 por ciento en peso. Como medida de la distribución de tamaños de granos requerida conforme a la definición, de 1 μm y más fino, se hace uso convenientemente la superficie específica (medida según el método BET), ya que los tamaños de granos propiamente dichos ya no pueden determinarse con suficiente exactitud en el margen inferior a la micra, como se sabe por experiencia. Partiendo del dato de la superficie específica, puede calcularse de manera aproximada el tamaño medio de partículas, según a la ecuación

$$\bar{D} = \frac{6}{S \cdot \rho}$$

25 \bar{D} = tamaño medio de partículas en μm
 S = superficie específica en m^2/g
 ρ = Densidad del polvo en g/cm^3

30 Polvos de carburo de boro con una superficie específica en el margen de 10 hasta 50 m^2/g se han acreditado en este caso especialmente.

5 El polvo de carburo de boro empleado puede ser amorfo o cristalino, lo que puede ser obtenido en la finura inferior a la micra requerida directamente mediante separación a partir de la fase gaseosa, por ejemplo a partir de halogenuros de boro o boranos e hidrocarburos gaseosos. Por razones económicas es ventajoso sin embargo partir de carburo de boro cristalino, de grano grueso, que ha sido fabricado a escala industrial por ejemplo según el procedimiento de reducción por fusión de ácido bórico por medio de carbono en un horno eléctrico. Este se somete primera-
10 mente a una molienda intensa hasta llegar a tamaños de granos de aproximadamente 3 μ m y más finos, y a partir de ello a continuación, según procedimientos usuales conocidos, tales como clasificación neumática o suspensión, se separa el polvo con la deseada superficie específica.

15 El aditivo, que contiene carbono, en forma de carbono amorfo o de un material orgánico coquizable con formación de carbono amorfo, en las cantidades indicadas tiene importancia decisiva para la realización del procedimiento conforme a la invención. En efecto, por medio de ensayos propios de los inventores se ha comprobado que en el caso de la sinterización de polvos de carburo de boro con finura inferior a la micra y proporciones atómicas de B:C en el margen de 4,5 hasta 3,5 : 1 en la sinterización
20 a temperaturas de hasta 2.200°C no pudo obtenerse ningún cuerpo moldeado denso. Densidades próximas a 90 % DT sólo se alcanzaron en este caso a temperaturas en la proximidad del punto de fusión de carburo de boro, es decir, no desempeña por consiguiente ningún papel decisivo la reducción
25 del tamaño de grano del polvo de carburo de boro solo, sin
30

el aditivo que contiene carbono, lo que coincide con los datos conformes al estado de la técnica. Además de ello, se comprobó que también carburo de boro rico en carbono, que tiene ya procedente de la fabricación un contenido adicional de carbono de aproximadamente 2 por ciento en peso, no pudo ser consolidado en el margen de temperaturas indicado por encima de 85 % DT, lo que presumiblemente había de atribuirse al hecho de que el carbono libre presente en el carburo de boro rico en carbono está presente en forma de grafito, el cual, tanto desde el punto de vista químico como también del de la técnica de sinterización, no es activo en el grado suficiente para la aglutinación propia del carburo de boro.

El aditivo que contiene carbono requerido para la realización del procedimiento conforme a la invención debe estar a disposición por lo tanto como carbono libre en forma amorfa al comienzo del proceso de sinterización. Esto puede conseguirse utilizando carbono ya amorfo, por ejemplo en forma de negro de humo, tal como negro de humo de acetileno, que tiene ventajosamente una superficie específica en el margen de 10 hasta 400 m²/g. Para conseguir buenas propiedades para prensado de las mezclas de polvos de negro de humo y de carburo de boro, se emplean conjuntamente de forma ventajosa pequeñas cantidades de un aglutinante provisional. Ejemplos de tales aglutinantes provisionales son poli(alcohol vínflico), ácido esteárico y poli(etilenglicol). Estos aglutinantes pueden emplearse en cantidades de hasta aproximadamente 1 %, referido al peso del carburo de boro utilizado.

Sin embargo, el aditivo que contiene carbono

se utiliza preferentemente en forma de un material orgánico, que puede ser coquizado a temperaturas de hasta aproximadamente 1.000°C con formación de carbono amorfo. El material orgánico que contiene carbono puede ser sólido o líquido a temperatura ambiente. Ejemplos de esto son fenoplastos y pez de alquitrán de hulla, habiéndose acreditado especialmente productos de condensación de fenol y formaldehído del tipo de las novolacas y de los resoles, que se descomponen en el margen de 100° hasta 900°C con formación de carbono amorfo en un rendimiento de aproximadamente 35 hasta 50%.

El aditivo que contiene carbono se utiliza, conforme a la definición e independientemente de la forma, en una cantidad que corresponde a 0,5 hasta 10 % de carbono libre, referido al peso total del carburo de boro. Cantidades menores de 0,5 % ya no son prácticamente eficaces en el sentido deseado, es decir con ellas no se ha podido obtener ya ninguna densificación suficiente del carburo de boro. Cantidades mayores de 10 % en peso de carbono no aportan ninguna ventaja, ya que pueden conducir ya a contenidos de C hipereutéticos en el cuerpo sinterizado, con lo cual se influye perjudicialmente sobre las propiedades, tales como densidad y resistencia a la flexión. Los mejores resultados se obtienen con aditivos que contienen carbono, cuyo contenido de C libre está en el margen de 0,5 hasta 7 por ciento en peso y especialmente en aproximadamente 3 por ciento en peso.

La realización del procedimiento conforme a la invención puede explicarse tal como sigue con la ayuda del transcurso esquemático del procedimiento representado

en la figura 1:

Primeramente se mezcla homogéneamente el polvo de carburo de boro con el aditivo que contiene carbono, lo que se consigue ventajosamente disolviendo en un disolvente orgánico el aditivo, que contiene carbono, en forma del material orgánico, y dispersando en la solución el polvo de carburo de boro. En el caso de utilizarse carbono amorfo propiamente dicho, el polvo de carburo de boro es dispersado juntamente con el carbono amorfo en una solución del aglutinante provisional. Como disolventes orgánicos pueden hallar empleo por ejemplo acetona y alcoholes alifáticos inferiores con 1 hasta 6 átomos de carbono. La dispersión puede efectuarse mediante movimiento mecánico de una suspensión poco viscosa en recipientes de plástico empleando un agitador magnético recubierto con politetrafluoroetileno, o mediante amasado de una suspensión muy viscosa en un dispositivo amasador. Después de la eliminación del disolvente, lo que puede efectuarse por ejemplo en el caso de una suspensión poco viscosa mediante secado por atomización, o por congelación liofilización o en el caso de una suspensión muy viscosa mediante evaporación durante el proceso de amasado, el polvo homogéneo obtenido es prensado en frío con conformación, formándose los cuerpos previamente conformados con una densidad de por lo menos 50 % DT. La conformación puede efectuarse por medio de medidas usuales conocidas, por ejemplo por medio de estampación en troquel o matriz, prensado isostático, moldeo por inyección, extrusión o colada de pasta. En el caso de la estampación en matrices, o en el caso del prensado isostático se utiliza usualmente una presión comprendida entre

300 y 6.000 bar, preferentemente entre 1.000 y 3.000 bar. A continuación los cuerpos previamente conformados según la definición son sinterizados sin presión a temperaturas en el margen de 2.100° hasta 2.200°C. El margen de temperaturas indicado es de importancia decisiva para la consecución de las propiedades deseadas, pues se comprobó que en iguales condiciones, pero a temperaturas más bajas se obtuvieron cuerpos sinterizados con densidades $< 90 \%$ DT, mientras que a temperaturas más altas se alcanzaron ciertamente densidades elevadas, pero a costa de un apreciable engrosamiento de grano en el cuerpo sinterizado, lo que estaba unido con un empeoramiento de las propiedades de resistencia mecánica.

En el caso de utilización del aditivo que contiene carbono, en forma del material orgánico coquizable, éste es coquizado durante el proceso de calentamiento, de manera que al comienzo del proceso de sinterización propiamente dicho, en el margen de temperatura indicado el carbono está presente en forma amorfa. Los cuerpos previamente conformados pueden ser calentados previamente también en una etapa de procedimiento separada, lo cual es ventajoso especialmente cuando han de fabricarse cuerpos sinterizados con estructuración geométricamente complicada, ya que los cuerpos previamente conformados tienen después del calentamiento previo una mayor resistencia mecánica y por consiguiente pueden ser mecanizados más fácilmente que inmediatamente después de la conformación en frío. El calentamiento previo se realiza preferentemente en presencia de una atmósfera inerte y a temperaturas en el margen comprendido entre 100° y 1500°C. Cuando, no obs-

tante, no es necesaria ninguna mecanización de este tipo y tampoco corresponde ninguna importancia especial a la calidad y constitución superficial del producto final, los cuerpos previamente conformados pueden ser sometidos también inmediatamente después de la conformación en frío al proceso de sinterización. La rugosidad superficial de los cuerpos moldeados sinterizados depende de la del cuerpo previamente conformado, o previamente calentado, es decir, si estos últimos tienen una superficie lisa por causa de la mecanización, también el cuerpo sinterizado resultante presenta una superficie esencialmente lisa, ya que ésta no es modificada prácticamente por el proceso de sinterización. Sin embargo es conveniente tomar en cuenta una contracción que tiene lugar durante la sinterización, al fijar las dimensiones del cuerpo moldeado. Conforme a la experiencia, las dimensiones después de la sinterización dependen de la densidad del cuerpo previamente conformado o calentado previamente, y pueden calcularse de manera conocida a partir de ello. Así, por ejemplo, partiendo de densidades de piezas en bruto de aproximadamente 60 % DT, hay que tomar en cuenta una contracción de 15 hasta 18 %.

El proceso de sinterización en el margen de temperaturas indicado se realiza preferentemente en un horno de resistencia tubular de grafito o en un horno de inducción. Para el funcionamiento continuo se emplea ventajosamente un horno horizontal de avance, en el cual los cuerpos previamente conformados son transportados a través de la zona de calentamiento del horno, a saber, manteniéndolos en cada caso durante un intervalo de tiempo previsto a la temperatura deseada. El programa de temperaturas requerido para el proceso de sinterización (calentamiento -

permanencia - enfriamiento) depende del tamaño de los cuerpos moldeados que han de sinterizarse. Pequeños cuerpos moldeados con un peso de solo algunos gramos son en general bastante insensibles frente al programa de temperaturas y pueden ser calentados rápidamente, es decir, en 5 aproximadamente 45 minutos hasta la temperatura de sinterización y ser mantenidos a esta temperatura durante aproximadamente 15 minutos. Cuerpos moldeados de mayor tamaño requieren un programa de calentamiento más prolongado, para evitar gradientes de temperatura en los cuerpos sinterizados. Así, por ejemplo, piezas prensadas con un peso de 10 aproximadamente 100 g son calentadas primeramente en el curso de una hora a 400°C, a continuación en el espacio de una hora a 1.500°C, y finalmente en el curso de otra hora a 15 a 2.150°C y son mantenidas a esta temperatura durante aproximadamente 30 minutos. Hablando de manera enteramente general, dependiendo del tamaño y de la forma de los cuerpos que han de sinterizarse, tiempos de permanencia en el margen de aproximadamente 10 hasta 60 minutos son suficientes en la mayor parte de los casos para conseguir la densidad de sinterización deseada de más de 90% DT. Tiempos de permanencia demasiado largos a la temperatura de sinterización en el margen de 2.100 hasta 2.200°C deberían evitarse sin embargo en lo posible, ya que pueden conducir a 25 un engrosamiento de la estructura granular en el cuerpo sinterizado y por consiguiente a un empeoramiento de las propiedades de resistencia mecánicas.

Los cuerpos previamente conformados que han de sinterizarse son colocados convenientemente en un recipiente inerte, por ejemplo en un crisol a base de grafito o de 30

boruro de titanio y rodeado por una atmósfera inerte o por vacío. En presencia de la atmósfera inerte, por la que ha de entenderse una atmósfera de gas protector inerte frente a carburo de boro, el proceso de sinterización se realiza ventajosamente a presión normal, es decir, a una presión de aproximadamente 1,01 bar. Como atmósfera de gas protector pueden hallar empleo gases nobles, tales como argón o helio, pero también monóxido de carbono, hidrógeno o nitrógeno.

10 Sin embargo, la sinterización de los cuerpos moldeados se realiza preferentemente en vacío, habiéndose acreditado especialmente una presión de $< 1,3$ mbar. Mediante el trabajo en vacío se eliminan capas superficiales de las partículas de carburo de boro que inhiben la sinterización, tales como especialmente trióxido de boro y nitru-
15 ro de boro, ya a temperaturas por debajo de 1.600°C , por lo que el proceso de sinterización propiamente dicho no puede ser afectado ya de forma perturbadora por ello en el margen de temperaturas indicado.

20 Los cuerpos moldeados, fabricados conforme a la invención, a base de carburo de boro puro con la composición estequiométrica de B_4C o a base de carburo de boro que contiene grafito con un contenido de C en exceso, en el margen de 0,1 hasta 8 por ciento en peso, tienen conforme a la definición una densidad de por lo menos 90 % DT,
25 preferentemente de por lo menos 95 % DT, y a pesar de poseer una pequeña porosidad residual tienen resistencias a la rotura por flexión mayores de 300 N/mm^2 . Son responsables de estas elevadas propiedades de resistencia mecánica
30 la ausencia de fases metálicas de impurificación, la es-

estructura granular extremadamente fina (tamaño medio del grano estructural como máximo de 10 μm , preferentemente < 5 μm) así como la aparición de roturas transcristalinas.

5 La figura 2 es una representación gráfica en la cual se pueden ver las densidades de sinterización de los cuerpos moldeados alcanzadas según el procedimiento conforme a la invención en comparación con las alcanzadas conforme al estado de la técnica. En las ordenadas están registrados los valores de la contracción lineal en %, que resultan de la diferencia de las dimensiones (Δl) de los cuerpos antes y después de la consolidación (l_0 = diámetro del cuerpo previamente moldeado partiendo de una densidad de la pieza en bruto de aproximadamente 60 % DT, l = diámetro del cuerpo después de la consolidación). En 10 las abscisas están registrados los valores para la temperatura de sinterización en $^{\circ}\text{C}$. Las cifras inscritas junto a los puntos de los pares de valores contracción/temperatura de sinterización indican las densidades de sinterización alcanzadas en % DT.

15 Las figuras 3 y 4 presentan imágenes de estructura en la escala de 1 : 500. La figura 3 presenta una imagen de estructura de un cuerpo sinterizado fabricado según el procedimiento conforme a la invención, y la figura 4 en cambio una imagen de estructura de un cuerpo sinterizado, que se había fabricado sin aditivo que contiene carbono. Las diferencias en lo que se refiere al tamaño de granos estructurales, así como en lo que se refiere a la homogeneidad de la estructura propiamente dicha se pueden 25 ver claramente aquí.

30 Las excelentes propiedades de los cuerpos mol-

deados, sinterizados sin presión según el procedimiento conforme a la invención, a base de carburo de boro puro o de carburo de boro que contiene grafito, permiten su empleo en el sector de la técnica de abrasión (boquillas de chorro de arena, útiles rectificadores, revestimiento de instalaciones de molienda, blindaje de peso ligero para la defensa contra proyectiles) y de la técnica nuclear para la absorción de neutrones (varillas reguladoras, blindajes).

El procedimiento conforme a la invención se explica más detalladamente con ayuda de los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Como material de partida se empleó un polvo de tamaño inferior a la micra de carburo de boro con una superficie específica de $15,1 \text{ m}^2/\text{g}$, una resina de fenol y formaldehído en forma de polvo usual en el comercio del tipo de novolaca, así como acetona como disolvente para el polvo de novolaca. El polvo de carburo de boro era monofásico según rayos X y tenía la siguiente composición química:

C	(% en peso)	:	21,27
B ₂ O ₃	(% en peso)	:	0,38
N	(ppm)	:	1500
Si	(ppm)	:	1500
Fe	(ppm)	:	700
Al	(ppm)	:	200
Ti	(ppm)	:	200
Mg	(ppm)	:	70

Tomando en cuenta el boro combinado en forma de B_2O_3 y BN resulta una proporción de B:C de 4,1 : 1.

5 Por 100 partes en peso del polvo de carburo de boro se añadieron 10,5 partes de polvo de novolaca (correspondientes a una adición de carbono de aproximadamente 3 % en peso) en forma de una solución acetónica y la papilla muy viscosa se amasó al aire hasta que se había evaporado prácticamente la totalidad del disolvente y sólo era perceptible un débil olor a acetona. Por 100 g de polvo de carburo de boro se emplearon en este caso por lo general
10 alrededor de 100 ml de solución de novolaca, y la duración del amasado ascendió a aproximadamente 60 minutos. El polvo grueso obtenido después de la terminación del amasado, que se percibía como seco al tacto, fue prensado a continuación en envolturas de caucho a una presión de 1.500 bar
15 durante 2 minutos para formar cuerpos moldeados cilíndricos de 8 mm de diámetro y de 40 mm de longitud con una densidad en bruto de 58 hasta 60% de la densidad teórica (% DT) del carburo de boro. Después de esto las piezas en bruto fueron sinterizadas en un crisol de grafito, que se había introducido en la zona de calentamiento de un horno tubular de grafito del tipo Tammann, a 2.150°C y un vacío de 0,133 mbar. Antes del calentamiento se lavó el recinto del horno varias veces con gas argon purificado. La sinterización se efectuó según el siguiente esquema de temperaturas:

20 20°C hasta 2.150°C : 45 minutos

Mantenimiento a 2.150°C : 15 minutos

25 Después de la terminación del tiempo de espera se desconectó el horno y los cuerpos sinterizados fueron
30 enfriados en el horno a temperatura ambiente.

Los cuerpos sinterizados experimentaron una contracción de 18 %, referido al diámetro de las piezas en bruto no sinterizadas y manifestaron una densidad de 2,42 g/cm³ correspondiente a 96 % de la densidad teórica del carburo de boro (densidad de B₄C puro: 2,52 g/cm³).

El análisis indicó un contenido de carbono de 24,85 % de C, un contenido de oxígeno de 800 ppm, un contenido de nitrógeno de 200 ppm y un contenido de impurezas metálicas < 3.000 ppm. Por medio de rayos x puede detectarse débilmente grafito junto a carburo de boro romboédrico. La resistencia a la rotura por flexión se encontraba en 350 N/mm² y se midió en varillas prismáticas con las dimensiones de 4 x 4 x 30 mm según el método de tres puntos con una anchura de apoyo de 25 mm.

La rotura manifestaba un aspecto transcristalino. La figura 3 muestra la estructura, obtenida mediante corrosión electrolítica con ácido sulfúrico diluido, del cuerpo sinterizado pulido con un aumento de 500 veces, y por consiguiente se presenta una estructura muy homogénea, de grano extremadamente fino con un tamaño medio de partículas de alrededor de 4 µm. Una segunda fase correspondiente al contenido de carbono libre de aproximadamente 3 % en peso no pudo detectarse en microscopio.

Ejemplo 2

El procedimiento conforme al ejemplo 1 se repitió, con la modificación de que en lugar de la solución de novolaca acetónica se sometieron a tratamiento 3 % en peso de carbono elemental amorfo en forma de negro de humo (su-

perficie según BET: $150 \text{ m}^2/\text{g}$) y 1 % en peso de poli(alcohol
vinílico) como aglutinante provisional en forma de una so-
lución acuosa junto con el polvo de carburo de boro. El
cuerpo no sinterizado tenía una densidad de 53 %, el cuer-
5 po sinterizado resultante tenía una densidad de 92 % DT.
El contenido total de carbono del cuerpo sinterizado ascen-
dió a 24,80 % de C.

Ejemplo 3

10 El procedimiento conforme al ejemplo 1 se re-
pitió, con la modificación de que en cada caso por 100 par-
tes en peso del polvo de carburo de boro se utilizaron 1,75
partes de una resina fenólica usual en el comercio de la
15 etapa de resol A (correspondientes a 0,5 % en peso del adi-
tivo de carbono) y la fabricación de la pieza en bruto se
efectuó a una presión de prensado de 2.500 bar. Se obtuvo
una densidad de la pieza en bruto de 61 %, una densidad de
sinterización de 96 % de DT del carburo de boro, una resis-
20 tencia a la rotura por flexión de 340 N/mm^2 y un tamaño de
grano estructural de aproximadamente $5 \mu\text{m}$. En el cuerpo
sinterizado se analizaron 21,84 % de carbono; no pudo de-
tectarse carbono libre en forma de grafito ni por rayos X
ni químicamente. Este ejemplo manifiesta que par-
25 tiendo de un polvo de carburo de boro rico en boro, al que
se añadieron cantidades estequiométricamente equivalentes
de carbono amorfo como agente auxiliar de sinterización,
pueden fabricarse cuerpos sinterizados de carburo de boro
con la composición $\text{B}_{4,0}\text{C}$. El contenido de boro que rebasa
30 la proporción atómica B:C de 4 : 1 reacciona manifiesta-

mente durante la sinterización con el carbono añadido, formándose carburo de boro estequiométrico.

Ejemplos 4 y 5 (para la comparación)

5

El procedimiento conforme al ejemplo 1 se repitió con la modificación de que no se empleó ningún aditivo de carbono. La fabricación de la pieza en bruto se efectuó bajo una presión de prensado de 1.500 ó 6.000 bar. En este caso resultaron densidades en bruto de 50 ó 65 % y densidades de sinterización de 78 ó 83 % DT.

10

15

Estos ejemplos comparativos demuestran que mediante sinterización de polvo de carburo de boro con finura inferior a la micra a la temperatura de 2.150°C no se obtiene ningún cuerpo moldeado con densidades $> 90\%$ DT, ni siquiera aumentando la presión de prensado durante la conformación en frío. El hecho ya conocido, de que el tamaño de granos del polvo de carburo de boro solo no desempeña ningún papel decisivo, se confirma de este modo.

20

Ejemplos 6 hasta 17

25

Se repitió el procedimiento conforme al ejemplo 1, con la modificación de que se hicieron variar la cantidad del aditivo de carbono, la temperatura de sinterización y la atmósfera de sinterización. Los resultados están recopilados en la tabla 1 con inclusión de los resultados de los ejemplos 1 y 4.

30

TABLA 1

Ejemplo Nº	Adición de carbono al carburo de boro (% en peso)	Tempera- tura de sinteri- zación (°C)	Atmósfera de sinte- rización	Densidad en bruto (% DT)	Densidad de sinte- rización (% DT)
6 XXXX)	0,0	2050	vacío *))	50	64
7 XXXX)	3,0	2050	"	60	85
4 XXXX)	0,0	2150	"	50	78
8	1,0	2150	"	56	92
1	3,0	2150	"	58	96
9 XXXX)	0,0	2250	"	50	88
10	1,0	2250	"	54	93
11	3,0	2250	"	58	95
12 XXXX)	0,0	2150	Argon ***)	50	82
13	1,0	2150	"	56	90
14	3,0	2150	"	60	93
15 XXXX)	0,0	2250	"	50	89
16 XXXX)	1,0	2250	"	55	94
17 XXXX)	3,0	2250	"	60	96

Explicación de los
símbolos:

~~*)~~... 10^{-1} Torr = 0,133 mbar

~~**)~~... 760 Torr = 1.011 bar

~~***)~~... para comparar.

A partir de la tabla 1 puede reconocerse claramente el efecto favorecedor de la sinterización de aditivos de carbono en la cantidad de 1 hasta 3 % en peso, referido a la cantidad utilizada de carburo de boro.

5 Mientras que los cuerpos sinterizados obtenidos a 2.050°C tienen todavía una densificación insuficiente (ejemplo 7) los cuerpos sinterizados (ejemplos 16 y 17) obtenidos a la elevada temperatura de sinterización de
10 2.250°C manifiestan ciertamente densidades elevadas, pero una estructura de grano grueso con tamaños medios de granos comprendidos entre 20 y 300 μm . Las resistencias a la rotura por flexión comprobadas en algunos casos en estos cuerpos sinterizados de grano grueso son correspondientemente bajas, a saber están en el margen de aproximadamente
15 50 hasta 200 N/mm^2 .

 La figura 4 muestra la estructura obtenida con la sinterización sin aditivo de carbono a 2.250°C en vacío (conforme al ejemplo 9) en un aumento de 500 veces (tamaño medio de granos aproximadamente 60 μm , densidad de sinterización 88 % DT). De la comparación de esta figura con la figura 3 se desprende de manera clara la diferencia con respecto al cuerpo sinterizado fabricado conforme a la invención (conforme al ejemplo 1). Sin aditivo de carbono se alcanzan por consiguiente incluso a la elevada temperatura de sinterización de 2.250°C sólo densidades por debajo de 90 % DT (ejemplos 9 y 15). Si se considera la influencia de la atmósfera de sinterización, puede reconocerse claramente también a partir de los ensayos la ventaja del empleo de vacío frente al de gas protector argón.
20
25
30

Ejemplos 18 hasta 22

Se utilizó un polvo de tamaño inferior a la micra de carburo de boro con la siguiente composición química:

5	C	(% en peso)	:	22,40
	B ₂ O ₃	(% en peso)	:	0,20
	N	(ppm)	:	1000
	Si	(ppm)	:	1200
10	Fe	(ppm)	:	600
	Ti	(ppm)	:	200
	Al	(ppm)	:	200
	Mg	(ppm)	:	100

15 Tomando en cuenta el boro combinado en forma de B₂O₃ y BN resulta una proporción atómica de B:C de 3,8 : 1. La superficie específica del polvo ascendió a 28,1 m²/g. Se produjeron mezclas con diferentes cantidades de aditivo de carbono, (véase tabla 2), habiéndose
20 incorporado el aditivo de carbono tal como está descrito en el ejemplo 1, en forma de la solución de la novolaca de fenol y formaldehído en acetona. También la fabricación de piezas en bruto se efectuó en las mismas condiciones, tal como está indicado en el ejemplo 1. Los resultados están recopilados en la tabla 2.
25

30

TABLA 2

Ejemplo Nº	Aditivo de C (% en peso)	Densidad en bruto (% DT)	Densidad de Sinte- rización (% DT)	Resistencia a la rotura por flexión N/mm ²
18 *)	0,0	54	77	blando como la greda
19	0,5	54	94	350
20	3,0	62	96	450
21	7,0	65	93	300
22 *)	11,0	65	85	210

Explicación de símbolos: *).... para comparación.

Tal como se desprende de la tabla 2, a la temperatura de sinterización de 2.150°C sin aditivo de carbono sólo se obtiene una densidad relativamente pequeña, y los cuerpos manifiestan una resistencia pequeña comparable con greda laminar (ejemplo 18). Se desprende claramente la influencia favorable de los aditivos de carbono en el margen de 0,5 hasta 7,0 % en peso de carbono con densidades de sinterización resultantes de más de 90 % DT y resistencia a la rotura por flexión $> 300 \text{ N/mm}^2$ (ejemplos 19 - 21). En el ejemplo 22 puede reconocerse ya la influencia negativa de un aditivo de carbono de la magnitud de 11 % en peso.

1 Ejemplos 23 y 24

5 Se partió de un polvo de carburo de boro, rico en carbono, de producción a gran escala, con un contenido de carbono de 23,98 % en peso de carbono y una superficie específica de 13,1 m²/g. Por rayos X podía detectarse claramente grafito junto a carburo de boro. La proporción atómica B=C ascendió a 3,5 : 1, lo que corresponde a un contenido de grafito libre de aproximadamente 10 2,3 % en peso. Este polvo de carburo de boro fue prensado en el ejemplo 23, sin adición del aditivo de carbono conforme a la invención, isostáticamente a una presión de 1.500 bar para formar una pieza en bruto con una densidad de 61 % DT. La sinterización se efectuó, tal como está 15 descrito en el ejemplo 1, a 2.150°C. El cuerpo sinterizado obtenido manifestaba una densidad de sólo 85 % DT.

En un ensayo testigo, realizado con el mismo polvo de carburo de boro, empleando un aditivo de carbono de 4 % en peso de carbono en condiciones por lo demás 20 iguales (ejemplo 24), pudo alcanzarse sin embargo una densidad de 91 % de la densidad teórica del carburo de boro. El ejemplo 23 demuestra que el carbono libre solo, presente en forma de grafito en carburo de boro rico en carbono, no manifiesta ningún efecto favorecedor de la sinterización. 25

Descripción de las figuras

Fig. 1. 1 = Carburo de boro; 2 = Aditivo que contiene carbono; 3 = Eventualmente aglutinante provisional; 4 y 7 = Disolvente; 5 = Mezclado; 6 = Secado; 30 8 = Conformación; 9 = Sinterización; 10 = Cuerpos

1 moldeados densos a base de carburo de boro o de carburo de boro que contiene grafito.

5 Fig. 2: En ordenadas se representa la contracción lineal = CL y en abscisas, la temperatura de sinterización = TS; los restantes significados son: EP = Ensayos propios; N = Número: densidad de sinterización en % de la densidad teórica del B_4C (% DT); A = Amorfo;; sa = Sin aditivo; P = Puro; T = Técnico; l = Estado actual de la técnica de sinterización sin presión; P = PROCHAZKA, U.S. 4005235 (1977); K = KISLY Y GRABCHUK (1975).

10 Fig. 3: Estructura de un cuerpo sinterizado fabricado a 2150°C a base de polvo de tamaño inferior a la micra de $B_{4,1}C$ ($15,1 \text{ m}^2/\text{g}$) con empleo de un aditivo de carbono al 3%, a una temperatura de 2150°C. Densidad de sinterización: 96 % DT; tamaño medio de granos: 4 μm ; resistencia a la rotura por flexión: 350 MN/m^2 .

15 Fig. 4: Estructura de un cuerpo sinterizado fabricado a 2250°C a base de polvo submicrónico de $B_{4,1}C$ ($15,1 \text{ m}^2/\text{g}$) sin emplear el aditivo de carbono conforme a la invención. Densidad de sinterización: 88% DT; tamaño medio de granos: 60 μm ; resistencia a la rotura por flexión: 170 MN/m^2 .

20 Tanto en la figura 3 como en la figura 4, x significa veces.

25 30

04098

JL/

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5
10
15
20
25

1ª.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados densos policristalinos, a base de carburo de boro, por medio de sinterización sin presión, que se caracteriza porque se mezcla homogéneamente carburo de boro en forma de polvo con una proporción atómica de boro:carbono (B:C) en el margen de 4,5 hasta 3,5 : 1 y una distribución de tamaños de granos de 1 μ m y más finos con un aditivo, que contiene carbono, en forma de carbono amorfo o un material orgánico coquizable a temperaturas de hasta aproximadamente 1.000°C con formación de carbono amorfo en una cantidad correspondiente a 0,5 hasta 10 % de carbono libre, referido al peso total del carburo de boro, se prensa en frío con conformación y los cuerpos previamente conformados, obtenidos de esta manera, con una densidad de por lo menos 50 % de la densidad teórica del carburo de boro, se sinterizan a continuación en presencia de una atmósfera inerte frente a carburo de boro o en vacío a una temperatura de 2.100°C hasta 2.200°C hasta la formación de los cuerpos moldeados policristalinos con una densidad de por lo menos 90 % de la densidad teórica del carburo de boro.

30

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque el carburo de boro se utiliza en forma de polvo con una superficie específica de 10 hasta 50 m²/g.

1 3a.- Procedimiento según las reivindicaciones
1a hasta 2a, que se caracteriza porque como aditivo que
contiene carbono se emplea negro de humo con una superfi-
cie específica de 10 hasta 400 m²/g.

5 4a.- Procedimiento según las reivindicaciones;
1a hasta 2a, que se caracteriza porque como aditivo que
contiene carbono se emplea un producto de condensación de
fenol y formaldehído o pez de alquitrán de hulla.

10 5a.- Procedimiento según la reivindicación 1a,
que se caracteriza porque los cuerpos previamente moldeados,
antes de la sinterización, se calientan previamente
a temperaturas en el margen comprendido entre 100° y
1.500°C, en presencia de una atmósfera inerte.

15 6a.- Procedimiento según la reivindicación 1a,
que se caracteriza porque la sinterización de los cuerpos
previamente conformados se realiza en vacío a una presión
◀ 1,3 mbar.

20 7a.- Procedimiento según la reivindicación 1a,
que se caracteriza porque la sinterización de los cuerpos
previamente conformados se realiza en una atmósfera de gas
protector a presión normal.

8a.-"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE
CUERPOS MOLDEADOS DENSOS POLICRISTALINOS"

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, representado en los dibujos que se acompañan, y
para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintinueve hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21. NOV. 1978

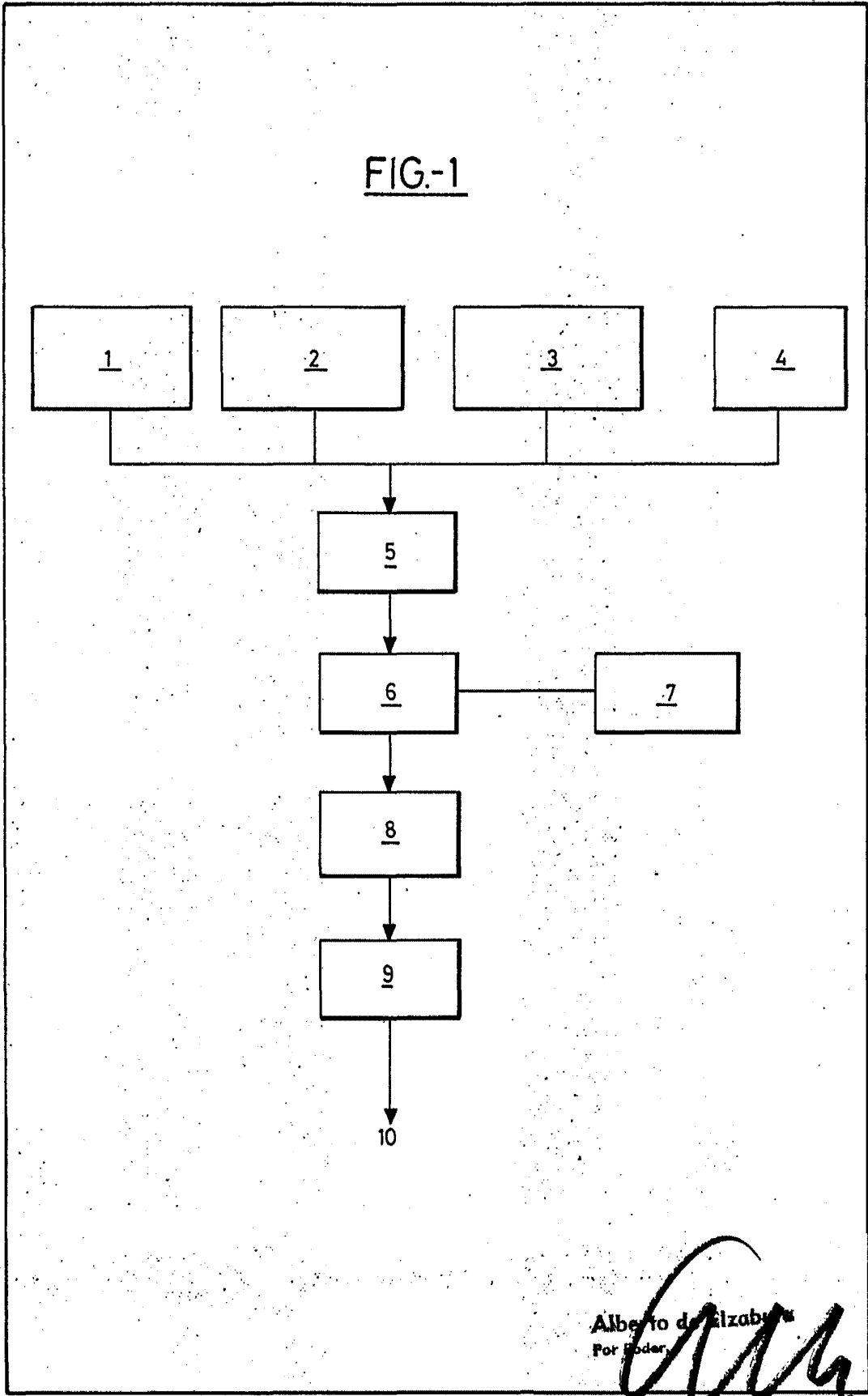
P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.

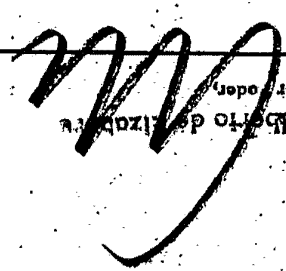
15098
I F-T.
(MLF)

30

FIG.-1



Alberto de Alzabru
For Order


 ALBERTO DE LIZADA
 For order

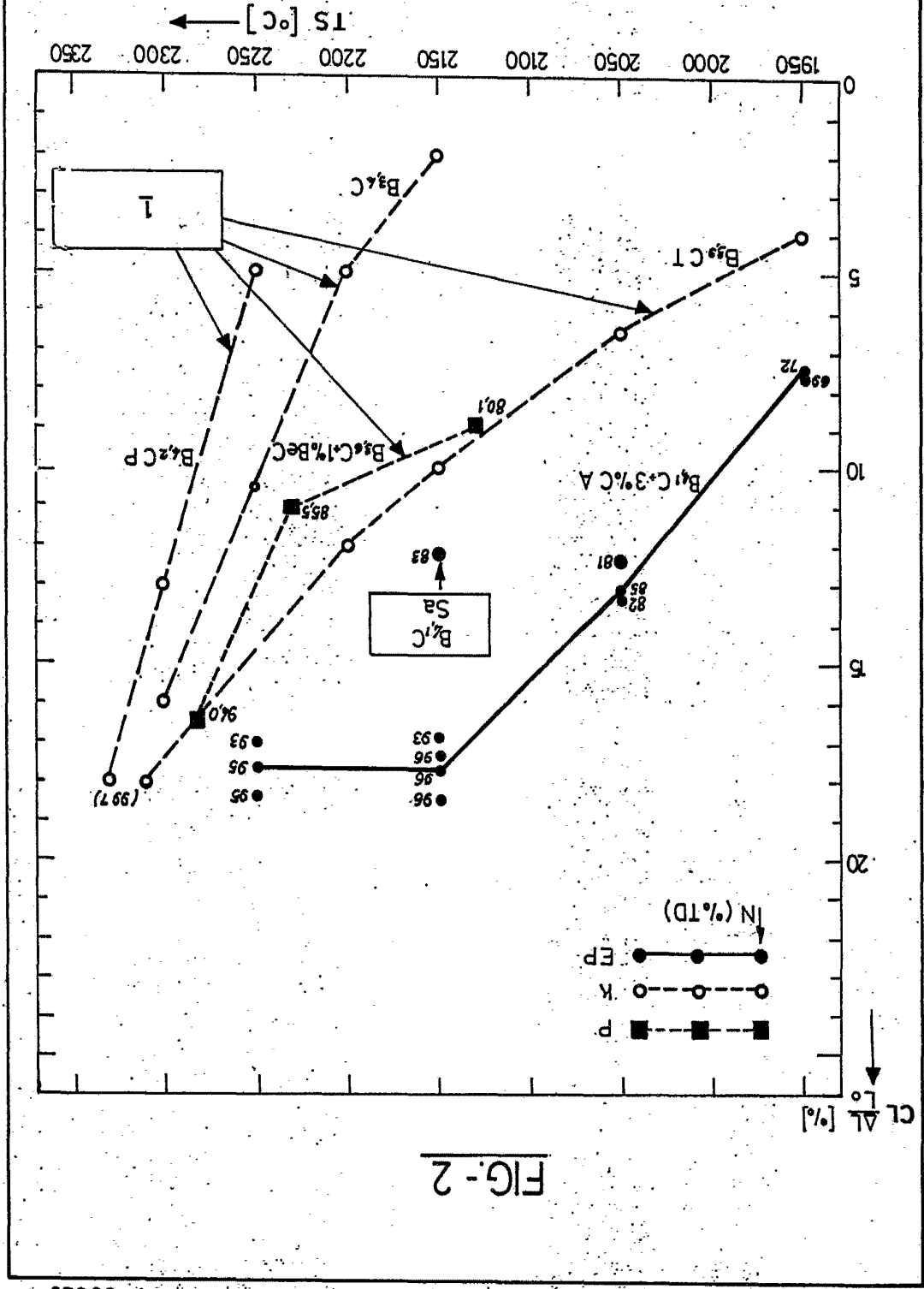


FIG - 2

P-69620

11/111

ELKTRONENSTRÖME KLEINEN GRÖÖEN

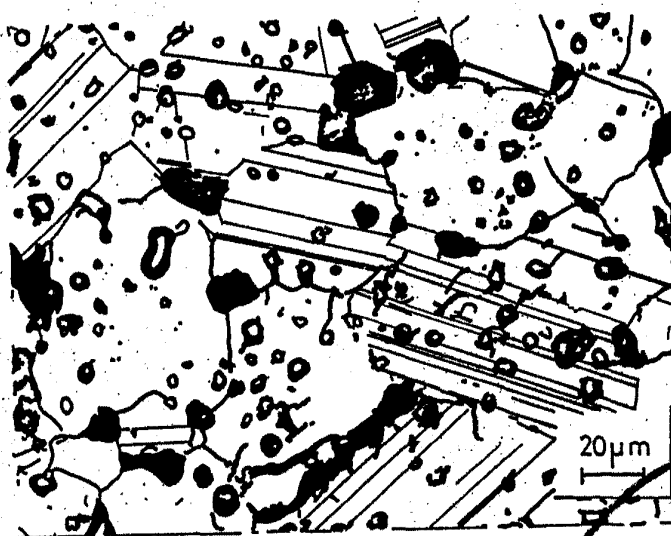
FIG- 3



500 x

20µm

FIG- 4



500 x

20µm

Alberto Elzoboro
Per Pedes